

Mechanistische Untersuchungen zur Olefinisomerisierung  
an  $\eta$  - Aluminiumoxid  
( Doppelverbindungs- und Cis-trans-Isomerisierung  
von  
2,3- Dimethyl-1-buten und 4,4-Dimethyl-penten )

Dirk Dautzenberg

1979





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551913\\_0033](https://archive.org/details/IA41551913_0033)



MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR OLEFINISOMERISIERUNG  
AN  $\eta$ -ALUMINIUMOXID  
(Doppelbindungs- und Cis-trans-Isomerisierung von  
2,3-Dimethyl-1-buten und 4,4-Dimethyl-penten-1-en)

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von  
Dirk Dautzenberg

München 1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Nov. 1979



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1974 bis September 1979 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich für die interessante Themenstellung und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. R. Knorr für die quantitativen NMR-Messungen an den deuterierten Substanzen.

Herrn J. Jügel danke ich für seine Hilfe bei der Erstellung des Rechnerprogrammes für die nichtlineare Regressionsrechnung.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                          | Seite |
|----------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                            | 1     |
| 1.1. Literaturüberblick u. Einführung in die Problematik | 1     |
| 1.2. Problemstellung                                     | 6     |
| 2. Experimenteller Teil                                  | 7     |
| 2.1. Allgemeine Vorgehensweise                           | 8     |
| 2.2. Pulsreaktorexperimente                              | 8     |
| 2.2.1. Reaktorsystem                                     | 9     |
| 2.2.1.1. Quarzteile                                      | 9     |
| 2.2.1.2. Reaktorkopf                                     | 9     |
| 2.2.1.3. Ofen, Temperaturregelung u. -Messung            | 9     |
| 2.2.2. Gaschromatograph, Trennsäulen                     | 16    |
| 2.2.3. Gesamtaufbau                                      | 16    |
| 2.2.4. Kinetische Auswertung der Pulsexperimente         | 19    |
| 2.2.5. Nichtlineare Regressionsrechnung                  | 30    |
| 2.2.6. Irreversibel gebundenes Olefin                    | 31    |
| 2.2.7. Kinetische Deuterium-Isotopieeffekte              | 32    |
| 2.3. Substanzen                                          | 34    |
| 2.3.1. Präparate                                         | 34    |
| 2.3.1.1. $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 34    |
| 2.3.1.2. 3-d <sub>1</sub> -23DMB1                        | 35    |
| 2.3.1.3. 3-d <sub>2</sub> -44DMP1                        | 37    |
| 2.3.2. Kommerziell erhältliche Substanzen                | 45    |
| 2.4. Versuchsdurchführung                                | 46    |
| 2.4.1. Versuche mit 23DMB1                               | 46    |
| 2.4.2. Versuche mit 44DMP1                               | 47    |
| 2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen               | 48    |
| 2.5.1. GC-MS-System                                      | 48    |
| 2.5.2. Fehlerquellen u. -diskussion                      | 49    |
| 2.5.2.1. Massendiskriminierung                           | 49    |
| 2.5.2.2. Sekundärelektronen-Vervielfacher                | 49    |
| 2.5.2.3. Temperatur der Ionenquelle                      | 49    |
| 2.5.2.4. Nichtkonstanz der Peakverhältnisse              | 50    |
| 2.5.2.4.1. Veränderung der Geräteparameter               | 50    |
| 2.5.2.4.2. Gaschromatographische Antrennung              | 51    |
| 2.5.2.5. Auswertverfahren                                | 53    |

|                                                                   | Seite |
|-------------------------------------------------------------------|-------|
| 2.5.3. Reaktor- u. Geräteparameter                                | 61    |
| 2.5.3.1. Arbeiten mit 3-d <sub>1</sub> -23DMB1                    | 61    |
| 2.5.3.2. Arbeiten mit 3-d <sub>2</sub> -44DMP1                    | 63    |
| 3. Ergebnisse                                                     | 65    |
| 3.1. Isomerisierung von 23DMB1                                    | 65    |
| 3.1.1. Verunreinigungseffekte                                     | 65    |
| 3.1.2. SV / Pyridinvorbelegung                                    | 65    |
| 3.1.3. Irreversibel gebundene s Olefin                            | 77    |
| 3.1.4. Zusammenfassung                                            | 82    |
| 3.2. Isomerisierung von 4,4-Dimethyl-penten                       | 83    |
| 3.2.1. Isomerisierung von 44DMP1 bei 155°C                        | 83    |
| 3.2.1.1. Selektivität trans/cis                                   | 95    |
| 3.2.1.2. CO <sub>2</sub> -Einfluß                                 | 99    |
| 3.2.2. Isomerisierung von c44DMP2 bei 155°C                       | 99    |
| 3.2.3. Isomerisierung von 4,4-Dimethyl-penten bei 90°C            | 103   |
| 3.2.4. Zusammenfassung                                            | 108   |
| 3.3. Kinetische Deuterium-Isotopieeffekte                         | 110   |
| 3.3.1. 3-d <sub>1</sub> -23DMB1 u. 23DMB1                         | 110   |
| 3.3.2. 3-d <sub>2</sub> -44DMP1 u. 44DMP1                         | 115   |
| 3.3.3. Zusammenfassung u. Diskussion                              | 116   |
| 3.4. Massenspektrometrische Versuche mit 3-d <sub>1</sub> -23DMB1 | 122   |
| 3.5. Massenspektrometrische Versuche mit 3-d <sub>2</sub> -44DMP1 | 131   |
| 3.5.1. Isomerisierung bei 155°C                                   | 131   |
| 3.5.1.1. Aktivierung bei 690°C                                    | 131   |
| 3.5.1.2. Aktivierung bei 300°C                                    | 144   |
| 3.5.2. Isomerisierung bei 90°C                                    | 148   |
| 3.5.2.1. Aktivierung bei 690°C                                    | 148   |
| 3.5.2.2. Aktivierung bei 300°C                                    | 156   |
| 3.5.3. Zusammenfassung                                            | 161   |
| 3.6. Untersuchungen an deuterierten Oxiden                        | 166   |
| 4. Zusammenfassung, Diskussion                                    | 170   |

## Liste der verwendeten Symbole

Nur einmalig gebrauchte Symbole werden hier nicht aufgeführt. Ihr Sinn geht aus der entsprechenden Textstelle hervor.

|                 |                                                                                      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| A, B            | Gasphasenkonzentrationen der Substanzen A bzw. B                                     |
| (A), (B)        | Oberflächenkonzentrationen der adsorbierten Spezies A bzw. B                         |
| $A_0$           | Anfangskonzentration ("Äquivalentpartialdruck") des Edukts A                         |
| a               | Additiver konstanter Term der SV-Funktionen                                          |
| $b, b_A, b_B$   | Adsorptionskoeffizienten                                                             |
| b               | Faktor in den SV-Funktionen                                                          |
| $b^{rel}$       | Relativer Adsorptionskoeffizient                                                     |
| c               | Exponentieller Faktor der SV-Funktionen                                              |
| c'              | Pulsgrößenkoeffizient des "Äquivalentpartialdrucks"                                  |
| F               | He-Strömungsgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck                                     |
| f               | Deuterierungsgrad der Olefinpräparate in Allylposition                               |
| i'              | Beobachteter, noch nicht auf Isotopenreinheit korrigierter kinetischer Isotopieffekt |
| i               | Auf die Isotopenreinheit des verwendeten Präparats korrigierter Isotopieffekt        |
| K               | Gleichgewichtskonstante der DBI bzw. der CTI                                         |
| $k, k_H, k_D$   | Geschwindigkeitskonstanten                                                           |
| n               | Pulszahl (Puls-Nr.)                                                                  |
| $N(irr)$        | Irreversibel adsorbiertes Olefin (Molek./ $10^3 \text{Å}^2$ )                        |
| P               | Pulsgröße ( $\mu\text{l}$ )                                                          |
| $(q_0 k)^{rel}$ | Relative Geschwindigkeitskonstante                                                   |
| $P_y$           | Pyridinbelegungsdichte (Moleküle/ $1000 \text{Å}^2$ )                                |
| $q_0$           | Zentrenzahl ( $10^{-3} \text{Å}^{-2}$ )                                              |
| R               | Gaskonstante                                                                         |
| t               | Kontaktzeit                                                                          |
| $T_a$           | Ausheiztemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )                                             |
| $T_r$           | Reaktionstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )                                           |
| $t/1$           | Selektivität: Konzentrat. trans-Olefin/ Konzentrat. 1-Olefin                         |
| $t/c$           | Selektivität: Konzentrat. trans-Olefin/ Konzentrat. cis-Olefin                       |

|            |                                                    |
|------------|----------------------------------------------------|
| V          | Molvolumen im adsorbierten Zustand                 |
| W          | Katalysatormasse (g) bzw. (mg)                     |
| x          | Umsatz der DBI bzw. CTI (Mol%) bzw. als Molenbruch |
| $x_D$      | Molenbruch eines $d_n$ -Olefins in der Ionenquelle |
| $\alpha$   | $1 + b_B/Kb_A$ bzw. $1 + 1/K$ für $b_A = b_B$      |
| $\epsilon$ | Prozentualer "intramolekularer" Mechanismenanteil  |
| $\lambda$  | Adsorptionswärme                                   |

### Abkürzungen

|      |                                                   |
|------|---------------------------------------------------|
| AV   | Wasserstoffaustauschvorgänge                      |
| bu   | Butylrest                                         |
| CTI  | Cis-trans-Isomerisierung                          |
| DBI  | Doppelbindungsisomerisierung (1-2-Isomerisierung) |
| DMSO | Dimethylsulfoxid                                  |
| DMS  | 2,4-Dimethylsulfolan                              |
| et   | Äthylrest                                         |
| Ph   | Phenylrest                                        |
| PNO  | Pyridin-N-oxid                                    |
| SV   | Selbstvergiftung                                  |
| THF  | Tetrahydrofuran                                   |
| WA   | Wasserstoffaustausch                              |

|                          |                                                         |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| 23DMB1                   | 2,3-Dimethyl-1-buten                                    |
| 23DMB2                   | 2,3-Dimethyl-2-buten                                    |
| 44DMP1                   | 4,4-Dimethyl-1-penten                                   |
| c44DMP2                  | cis-4,4-Dimethyl-2-penten                               |
| t44DMP2                  | trans-4,4-Dimethyl-2-penten                             |
| 3-d <sub>1</sub> -23DMB1 | 3- <sup>2</sup> H <sub>1</sub> -2,3-Dimethyl-1-buten    |
| 3-d <sub>2</sub> -44DMP1 | 3,3- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> -4,4-Dimethyl-1-penten |
| (1)                      | 44DMP1                                                  |
| (c)                      | c44DMP2                                                 |
| (t)                      | t44DMP2                                                 |
| u/o                      | und/oder                                                |

## 1. Einleitung

### 1.1. Literaturüberblick und Einführung in die Problematik.

Aluminiumoxid-übergangsphasen ( $\gamma, \delta, \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

katalysieren je nach Vorbehandlung und Reaktionsbedingungen eine große Zahl der unterschiedlichsten Reaktionen, wie z.B.: Alkoholdehydratisierung, Kohlenwasserstoff-Isomerisierungen (43), Wasserstoffaustausch, um nur einige zu nennen.

Als Träger oder Co-Katalysator wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  industriell in großem Umfang für verschiedene Prozesse eingesetzt, z.B. bei Alkylierungen, beim Kracken, beim Reforming, Hydroforming und Platforming, bei der Hydrodesulfurierung.

Man bemüht sich daher seit langem um grundlegendes Verständnis der mechanistischen Elementarvorgänge, die an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ablaufen können.

An Alkenen finden unter vergleichsweise milden Bedingungen, die die Skelettisomerisierung verhindern, bevorzugt Doppelbindungsisomerisierungen (DBI) und Wasserstoffaustauschvorgänge (AV) statt (7,8).

Findet zusätzlich, und sei es nur als untergeordnete Nebenreaktion, Skelettisomerisierung statt, so führt dies mitunter zu mechanistischen Konsequenzen. Polymere und andere irreversibel adsorbierte Substanzen beeinflussen gelegentlich die Mechanismen der umlagernden niedermolekularen Substanzen und wirken dann selbstvergiftend oder auch aktivierend, sei es durch selektive Vergiftung bestimmter Zentren oder in dem die Rückstände selbst sich an der Reaktion beteiligen (12,7).

Die Untersuchungen von Alkenreaktionen über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwa der letzten 10 Jahre konzentrierten sich auf zwei Hauptprobleme: Nähere Charakterisierung (Zahl und Struktur) der Zentren, die 1. für die Doppelbindungsisomerisierung (DBI) und geometrische cis-trans-Isomerisierung (CTI) und

2. für die Wasserstoffaustauschreaktionen (AV) (z.B. mit Deuterium aus verschiedenen Quellmolekülen) verantwortlich sind.

MEDEMA (13) betonte besonders die Bedeutung der Aktivierung durch nochmaliges Ausheizen des Oxids nach der erfolgten Rehydratisierung durch atmosphärisches Wasser. Erhöhung der

Aktivierungstemperatur  $T_a$  bewirkte leichte mechanistische Veränderungen bei der DBI von n-Butenen.

Es wurden zwei verschiedene Zentrentypen postuliert, die unterschiedliche Bildungstemperaturen haben (13 - 15).

Beide Mechanismen der DBI werden als dissoziativ ( $H^+$ -Abspaltung) angesehen. Für  $T_a \geq 600^\circ C$  soll der Mechanismus intramolekular und für  $T_a \leq 450^\circ C$  zusätzlich mit gewissen intermolekularen Anteilen verlaufen. Beide Mechanismen benötigen ein Lewis-Zentrum für das intermediäre Allylanion und ein basisches  $O^{2-}$  für das Proton (13).

Die Aktivitätsveränderung bezüglich der DBI mit der Ausheiztemperatur  $T_a$  war eine andere als bezüglich der CTI, woraus geschlossen wurde, daß es sich um zwei voneinander unabhängig arbeitende Zentrensorten handelt (8,13).

KNÖZINGER et al. (7,18,20) und MAUREL et al. (8, 21-23) entwarfen ein detaillierteres Bild. Die Untersuchung der DBI von 14 terminalen Olefinen über  $\eta-Al_2O_3$  ( $T_a = 300^\circ C$ ) führte auf Grund der beobachteten Selektivitäten und Substituenteneffekte zur Vorstellung eines intermolekular-konzertierten Mechanismus', wobei die Ablösung eines allylischen Protons der Addition etwas vorausgeht, sodaß eine negative Parti alldung tragende Zwischenstufe durchlaufen werden soll. Das zugehörige aktive Zentrum enthält ein Lewis-Säure-Base-Paar sowie eine für die geometrischen Erfordernisse der Umlagerung günstig gelegene OH-Gruppe (18).

Bei höheren Aktivierungstemperaturen und anderen  $Al_2O_3$ -Phasen ( $\gamma, \delta, \theta$ ) (19,23) wurden ähnliche Substituenteneffekte beobachtet. Auch hier scheint eine, wenn auch nur leichte Verschiebung zum intramolekularen Mechanismus mit steigendem  $T_a$  zu erfolgen. Die beobachtete Desaktivierung durch Selbstvergiftung (SV) bei Arbeiten mit 2,3-Dimethyl-1-buten (23DMB1) führen KNÖZINGER et al. auf die Bildung einer "oxygen containing surface compound" zurück (7), die im Lichte neuerer Untersuchungen (5) als Oberflächenenolat verstanden werden kann.

Arbeiten mit nicht sehr spezifisch und teilweise mehrfach deuteriertem 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 (7) zeigten, daß der Isomerisierungs-Mechanismus durch SV in Richtung intermolekularen Mechanismus

verschoben wird. Ein kinetischer Isotonieeffekt zeigt, daß die allylische Wasserstoffabtrennung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

MANDY und SCHAY (19) untersuchten verschiedene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen ( $\eta, \gamma, \delta, \theta$ ) bei höheren Reaktionstemperaturen. Die obengenannten Ergebnisse wurden von ihnen bestätigt.

PEROT et al. (23) setzten regiospezifisch vollständig deuterierte cis-Butene ein. Die kinetischen Isotopieeffekte und massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse von KNÖZINGER et al. (7).

Schwer zu verstehen ist jedoch die Tatsache, daß sie keinen "Wasserstoffseltaustausch" beobachteten, wie er doch zunächst zu erwarten wäre (10,28,29,44). Die gewählte hohe Reaktionstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  ebenso wie die Äthylenverdünnungstechnik könnten hier jedoch eine Rolle spielen.

Bezüglich der CTI zeigten sich folgende Ergebnisse: Allylischer Wasserstoff im cis-(1,4- $^2\text{H}_6$ )-2-buten wird nicht ausgetauscht, vinylischer Wasserstoff im cis-(2,3- $^2\text{H}_2$ )-2-buten zu etwa 25%; die kinetischen Isotopieeffekte  $i$  liegen bei 1,6 bzw. 1,2. Hier ist hervorzuheben, daß also die CTI, die zu keinem D-Austausch führt, mit einem bei einer Reaktionstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  recht hohen  $i$ -Wert von 1,6 verbunden ist, der zu hoch erscheint (23), als daß man ihn als sekundären Isotopieeffekt erklären könnte.

GUINET et al. zeigten dieses Phänomen noch deutlicher an einem durch  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ -Austausch für die DBI inaktivierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : cis-(1,4- $^2\text{H}_6$ )-2-buten zeigte einen Isotopieeffekt von  $i = 2,9$  und keinen D-Verlust. Cis-(2,3- $^2\text{H}_2$ )-2-buten zeigte weder einen Isotopieeffekt noch einen D-Verlust. Sie schlagen ein mechanistisches Modell vor auf der Basis der intermediären Bildung einer Allyl-spezies an einem Lewis-Säure-Base-Paar; das D wird in einem zweiten Schritt wieder eingebaut, und das trans-Olefin desorbiert, ohne daß ein D verloren geht (38).

HIGHTOWER und HALL (10,30) zeigten durch Reaktion von  $D_2$  mit Olefinen über einem  $\eta$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Gemisch, daß D aus der Gasphase als Folge der DBI nicht eingebaut wird: Der beobachtete Einbau rührte nur von vor- oder nachgelagertem schnelleren Austausch mit im wesentlichen terminal-vinylischen H-Atomen der 1-Olefine her. Sie zeigten weiter, daß die Austauschzentren (A-Zentren) unabhängig von den Isomerisierungszentren (I-Zentren) arbeiten.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten SAKURAI et al. (29), HALL und Mitarbeiter (30) mit  $C_3D_6$  als D-Quelle und LOMBARDO und Mitarbeiter (44) mit cis-2,3- $d_2$ -buten/cis-buten bzw. cis- $d_8$ -buten/cis-Buten-Reaktionsgemischen.

KNÖZINGER et al. (11) wiesen durch TPD-Experimente wenigstens zwei verschiedene Propylen-Spezies an  $\eta$ - $Al_2O_3$  nach, wobei die niederenergetische Form leicht mit zugesetztem  $D_2$ -Gas bis zu maximal 2 Wasserstoffatome austauscht. Sie wird einer Propenylspezies zugeordnet.

KEMBALL und Mitarbeiter (16) fanden, daß 3,3-Dimethyl-1-buten unter Skelettisomerisierungsbedingungen (Bildung von 23DMB1 und -2) über  $\gamma$ - $Al_2O_3$  aus zugesetztem  $D_2$  maximal 3 D-Atome aufnimmt, wobei kein bevorzugter Austausch mit den terminal-vinylischen H-Atomen gegenüber den intern-vinylischen festgestellt wurde. Die Produktolefine enthielten bis zu 12-D-Atome in binominaler Verteilung. Deuterium am  $C_3D_6$  tauschte ebenfalls schnell mit den vinylischen H-Atomen im 3,3-Dimethyl-1-buten aus, während die Austauschrate mit  $C_2D_4$  als Deuteriumquelle auf weniger als 1/10 fiel.

Die Methode der "spezifischen Vergiftung" wird vielfach zur Klärung mechanistischer Probleme bei katalytischen Prozessen herangezogen (1).

Die Methode beruht auf der Vorstellung, daß unterschiedliche Zentrensorten auch unterschiedliche "Affinitäten" zu einem "Gift" haben sollten. Bestimmte Zentrensorten sollten daher bei einer "Vergiftung" nicht oder doch weniger blockiert werden als andere.

Mitunter wird diese Methode mit Erfolg angewandt: So blockiert  $\text{CO}_2$  selektiv die Austauschzentren (8,16,30-35) während es die Euten-DBI-Zentren nur wenig vergiftet (15,84,85). Anhand der bis zur vollständigen Vergiftung benötigten  $\text{CO}_2$ -Menge konnte die obere Grenze der Zahl der Austauschzentren zu  $0,3-0,8/10^3 \text{ \AA}^2$  bestimmt werden (8,35). Diese Zahl ist um etwa 2 bis 3 Größenordnungen kleiner, als die Zahl der Oberflächen-Gitterplätze ( $\approx 200/10^3 \text{ \AA}^2$ ) oder der Hydroxylgruppen ( $\approx 50/10^3 \text{ \AA}^2$ ).  $\text{H}_2\text{S}$  hingegen vergiftet selektiv die DBI-Zentren (16) und läßt die WA-Zentren unberührt (15,27). Durch zusätzliche NO-Adsorptions-Experimente und ESR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß  $\text{H}_2\text{S}$  koordinativ ungesättigte  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Ionen besetzt, und die NO-Hyperfeinstruktur deutet auf nur ein  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Ion mit einem benachbarten  $\text{O}^{2-}$ -Ion als DBI-Zentrum hin. Die Anzahl dieser Zentren konnte zu etwa 5 pro  $10^3 \text{ \AA}^2$  bestimmt werden. Mit  $\text{SO}_2$ , welches bei erhöhter Temperatur beide Zentren typen vergiftet (27), ergaben sich Zahlen von 0,9 bzw. 5,3 pro  $10^3 \text{ \AA}^2$ , in guter Übereinstimmung mit den zuvor genannten Werten. Vergiftungen bei RT mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , Pyridin erbrachten keinen signifikanten Effekt (35).

Die CTI der 2-Butene wird durch adsorbiertes  $\text{SO}_2$  sogar erhöht (86).

Zusammenfassend kann man das folgende, relativ grobe Bild zeichnen:

Bei  $T_a \geq 600^\circ\text{C}$  und  $T_r \leq 100^\circ\text{C}$  existieren und wirken 2 Zentrenstypen: Die WA-Zentren (A-Zentren) und die Isomerisierungszentren (I-Zentren) (30), wobei zunächst noch nicht zwischen DBI- und CTI-Zentren unterschieden wurde. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit nimmt mit der Ausheiztemperatur zu, somit mit der Zahl der OH-Gruppen ab. Ein I-Zentrum benötigt ein  $\text{Al}^{3+}$ - und ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion, ein A-Zentrum wenigstens ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion ( $\text{CO}_2$ -Vergiftung). Die Frage nach dem Mechanismus der Olefinisomerisierung gilt als nicht vollständig geklärt. Man kann 3 Hauptvorstellungen herauskristallisieren:

Die Isomerisierung verläuft nach einem dissoziativen-(30,16), assoziativen-(16,21,22,23) oder konzertierten Mechanismus (7, 18,20).

Ungeklärte Fragen bestehen auch bezüglich der CTI (23,36). So wird z.B. an  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36) für die CTI und die DBI eine gemeinsame Zwischenstufe postuliert, während an  $\eta$ -Oxid (8,13) und an  $\gamma$ -Oxid (44) hierfür zwei Zentrenstypen postuliert werden. Für zwei unabhängige Zentrenstypen sprechen auch die kinetischen Deuterium-Isotopieeffekte und D-Verlustmessungen von GUINET et al. (38), PEROT et al. (23), und HALL und Mitarbeitern (44).

## 1.2. Problemstellung

Die unter 1.1 aufgezeigten Ergebnisse sind teils widersprüchlich, teils können sie unterschiedlicher Versuchsbedingungen oder Erarbeitungsmethoden wegen nur schwer miteinander in Zusammenhang gebracht werden, teils sind die Einzelergebnisse in sich noch nicht vollständig erklärbar.

Es sollen daher in dieser Arbeit unter bewußt möglichst breiter Variation der Versuchsparameter weitere Experimente durchgeführt werden, die ein umfassenderes mechanistisches Bild zugewinnen gestatten.

Die Fragestellung lautet: Welche strukturelle Einheit zwischen Zentrum und Reaktand wird während der Reaktion durchlaufen? In dieser Frage ist sowohl die nach der Struktur des Reaktanden, als auch des aktiven Zentrums, beide im postulierten Zwischenzustand (bzw. -Produkt), enthalten.

## 2. Experimenteller Teil

Zwei in ihrer Reaktivität stark unterschiedliche Olefine (18) wurden, zur Erfassung einer mit der Reaktivität möglicherweise verbundenen Variation des Reaktionsmechanismus' der DBI, ausgewählt, und zwar als besonders reaktives Olefin das 23DMB1 und das sehr reaktionsträge 44DMP1.

In beiden Fällen handelt es sich um stark verzweigte Olefine, die bisher als Reaktanden für mechanistische Untersuchungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur spärlich eingesetzt wurden. Die hohe Reaktivität des 23DMB1 verlangt eine geringe Katalysatormenge W (hier ausschließlich 10,2 mg), eine relativ niedrige Reaktionstemperatur von  $80^\circ\text{C}$ , bei Pulsgrößen von 2  $\mu\text{l}$ .

Es zeigte sich sehr schnell, daß es gänzlich unmöglich war, die Isomerisierungen (DBI, CTI) vom WA und der SV mittels gezielter Vorvergiftung oder Wahl der Versuchsparameter zu separieren, sodaß der WA und die SV zwangsläufig mituntersucht wurden.

Eine Auswahl der üblichen Methoden, Aktivitätsmessungen in Mikroreaktoren (2,3,4,6), spezifische Vergiftung und MS-Untersuchungen an spezifisch deuterierten Olefinen schien auch hier angebracht. Sich zunächst anbietende IR- und UV-Untersuchungen an adsorbierten Olefinen wurden nicht durchgeführt, da bei katalysierten Reaktionen die im allgemeinen interessierenden aktiven Zwischenstufen in zu geringer Konzentration neben den nicht zu Isomerisierungsprodukten führenden anderweitig adsorbierten Olefinen vorliegen, als daß man sie mit IR- und/oder UV-Methoden nachweisen könnte. Im folgenden werden allgemein-gültige experimentelle Methoden samt ihren theoretisch notwendigen Grundlagen beschrieben. Für einzelne Experimente geltende Sonderbedingungen werden an entsprechender Stelle im Kapitel 3 mitbehandelt.

## 2.1. Allgemeine Vorgehensweise

Insgesamt wurden 5 verschiedene Reaktanden verwendet. Einstellbare Parameter waren  $W$ ,  $F$ ,  $T_a$ ,  $T_r$ ,  $P$  und die Vorbelegung mit Pyridin,  $CO_2$  oder  $D_2O$ . Im Falle der Experimente mit deuterierten Substanzen konnte der Reaktor samt GC-Trennsäule über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor an ein Massenspektrometer angeschlossen werden. Die erhaltenen Gaschromatogramme bzw. Massenspektren wurden nach den Größen  $x$ ,  $t/1$ ,  $t/c$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $k^{rel}$ ,  $b^{rel}$ ,  $\epsilon_i$  ausgewertet und diese graphisch oder tabellarisch zur Interpretation geeignet dargestellt.

## 2.2. Pulsreaktorexperimente

Der Pulsreaktor (2,3,4,6) ist eine Anordnung zur schnellen und einfachen Messung von Katalysatoraktivitäten. Die quantitative kinetische Auswertung ist jedoch stets kompliziert, wenn nicht sogar vollständig unmöglich (3,4).

Dies hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß sich beim Durchlaufen eines relativ kurzen Reaktand-Pulses durch eine längere Katalysatorzone keine stationären Zustände einstellen können. Die gemessenen Umsätze werden nicht hauptsächlich mit einer Oberflächenbelegung in funktionalen Zusammenhang gebracht, vielmehr wird an der Pulsfront und -flanke eine Adsorptionsisotherme aufsteigend bzw. abfallend durchlaufen. Bei gleichzeitig einsetzender und weiterlaufender Umsetzung "sieht" jede Katalysatorzone ein "anderes" Substratausgangsgemisch. Zu jedem Punkt dieser Isotherme gehört eine andere Reaktionsgeschwindigkeit und ein anderer differentieller Umsatz. Weiterhin muß bei stark unterschiedlichen Adsorptionskoeffizienten von Edukt und Produkt mit einer partiellen "gaschromatographischen Auftrennung" dieser beiden am Katalysatorbett gerechnet werden, was zu einer Störung der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung und damit zu verfälschten Umsätzen führt. Unter gewissen Bedingungen sind jedoch diese beiden oben erwähnten Hauptstörungen weitgehend ausschaltbar. Diese Bedingungen sind: möglichst lange relative Pulslänge und möglichst Gleichheit der Adsorptionskoeffizienten von Produkt und Edukt (3,4). Unter solchen Voraussetzungen können

Fulsexperimente wie solche in einem konventionellen Mikro-Strömungsreaktor behandelt werden.

### 2.2.1 Reaktorsystem

Die prinzipielle Funktionsweise eines Pulsreaktors ist bereits anderweitig eingehend beschrieben (6).

#### 2.2.1.1. Quarzteile

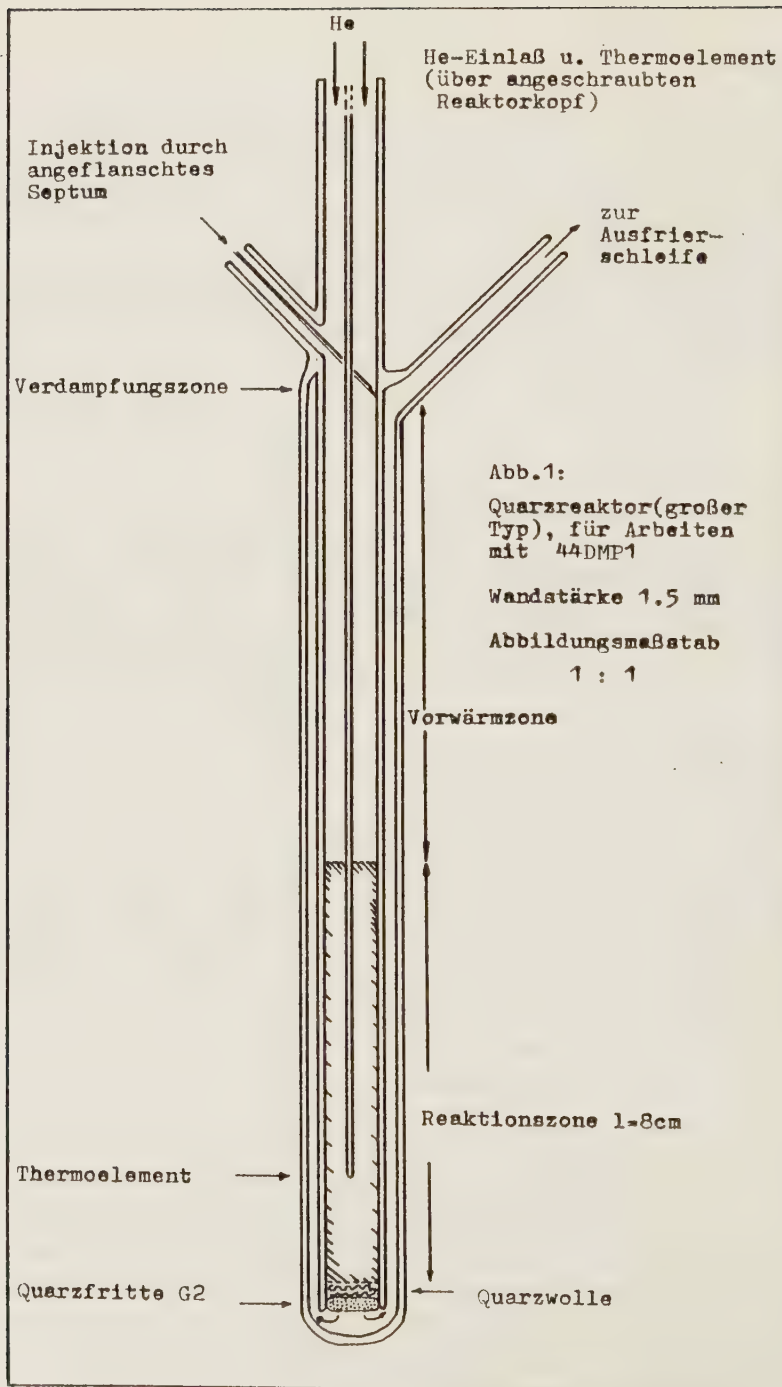
Um hohe Ausheiztemperaturen und katalytische Inaktivität zu gewährleisten, wurde Quarz als Reaktormaterial verwendet. Es erwies sich als nützlich, zwei verschiedene Reaktoren einzusetzen, deren Dimensionierung den für die zwei verwendeten Substrate eingesetzten stark unterschiedlichen Katalysatormengen von 10mg bzw. 1,2 g (verdünnt mit 5g Quarzgranulat) angepaßt waren. In Abb. 1 und 2 sind die beiden Typen in Originalgröße dargestellt. Die Injektionsstelle wird ebenfalls durch den Ofen mitgeheizt.

#### 2.2.1.2. Reaktorkopf

Der in Abbildung 1 dargestellte große Reaktor benötigt zum Einführen eines Thermoelementes und zum leichten Auswechseln des Katalysators einen verschraubbaren Reaktorkopf, der in den Abbildungen 3a, b, c im Maßstab 4 : 1 dargestellt ist. Das Dichtungsmaterial ist aus Teflon.

#### 2.2.1.3. Ofen, Temperaturregelung und -messung

Es wurden in jedem Fall zwei Ofen verwendet, einer für die hohen Ausheiztemperaturen (300 - 690°C) und ein zweiter für die Reaktionstemperaturen (80 - 155°C). Der Reaktor selbst konnte je nach Bedarf an seinem beweglichen Teflongaszufuhrschlauch manuell von einem Ofen in den anderen gesteckt werden. Der Hochtemperaturofen wurde über einen Transformator von Hand auf die gewünschte Temperatur ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) eingeregelt, der zweite



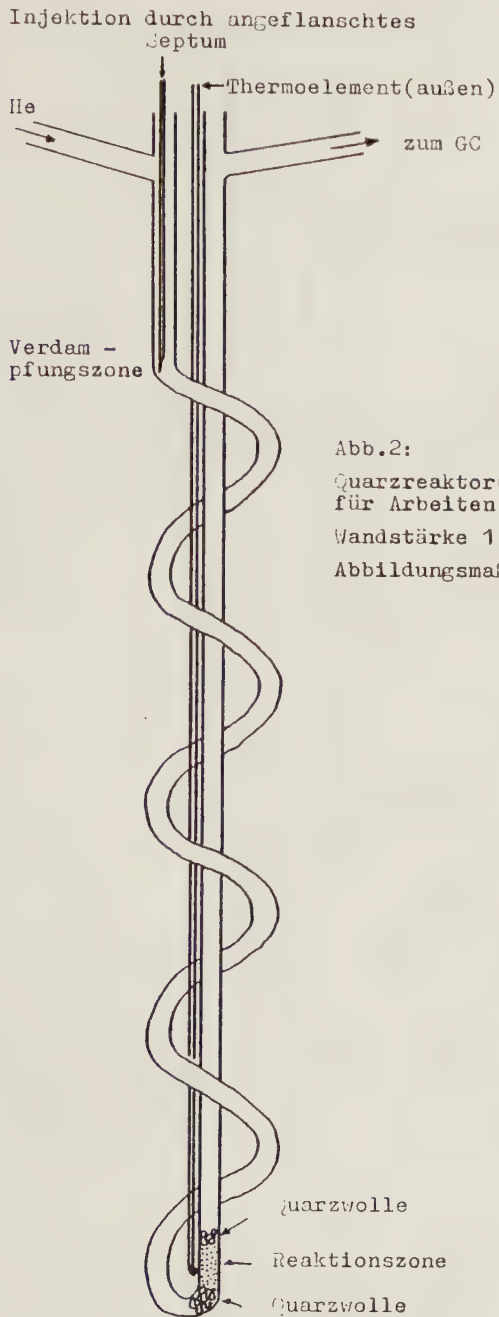


Abb. 2:  
Quarzreaktor (kleiner Typ)  
für Arbeiten mit 23DMB1  
Wandstärke 1 mm  
Abbildungsmaßstab 1:1

Abb. 3 a : Mittelteil zum Pulsreaktorkopf  
Gewinde H / 1,5 mm pro Umdrehung  
Abbildungsmaßstab 4 : 1

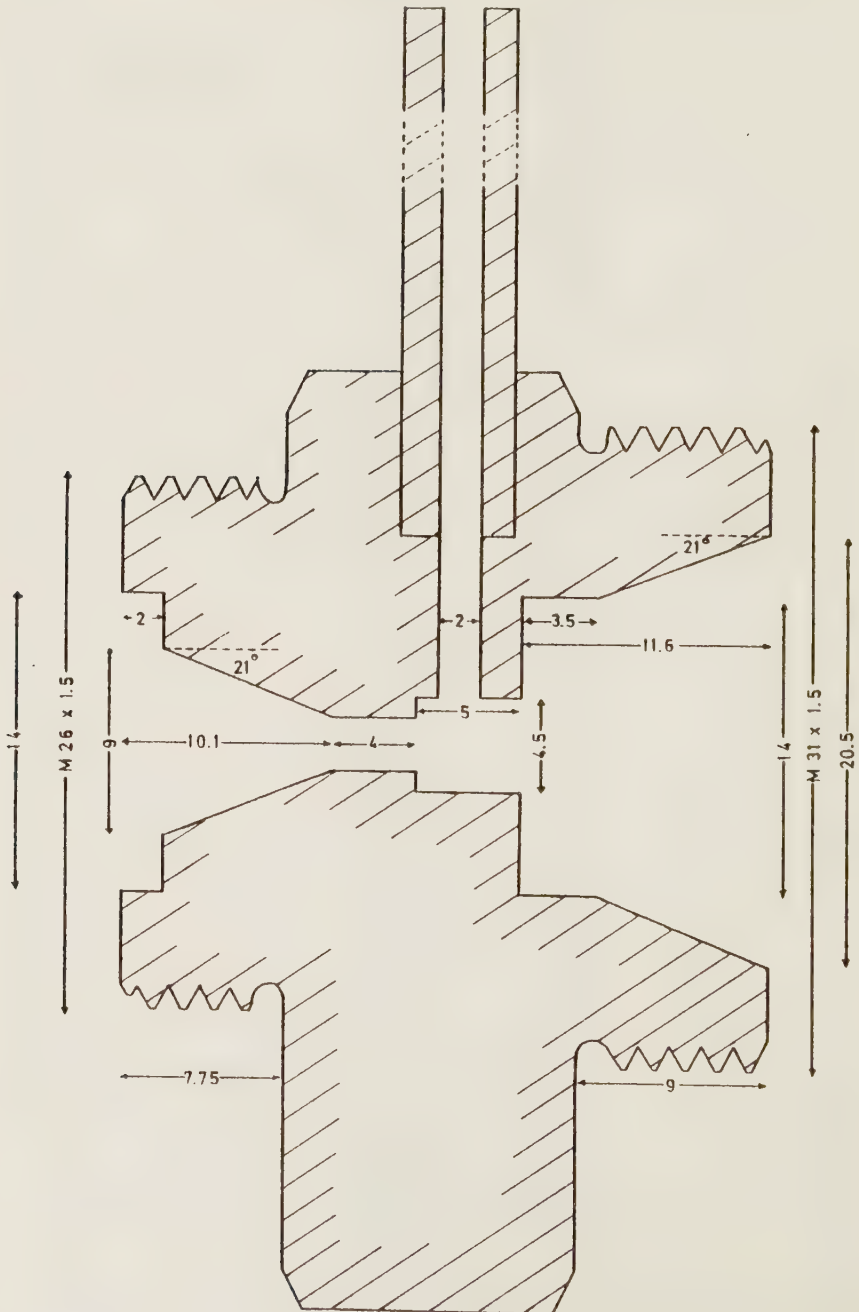


Abb.3b: Zum Pulsreaktorkopf:

2 Muttern

2 Gleitringe

Gewinde II / 1.5 mm pro Umdrehung

Abbildungsmaßstab: 4 : 1

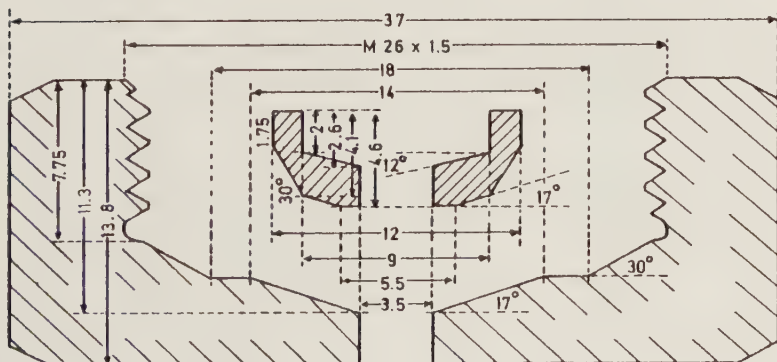
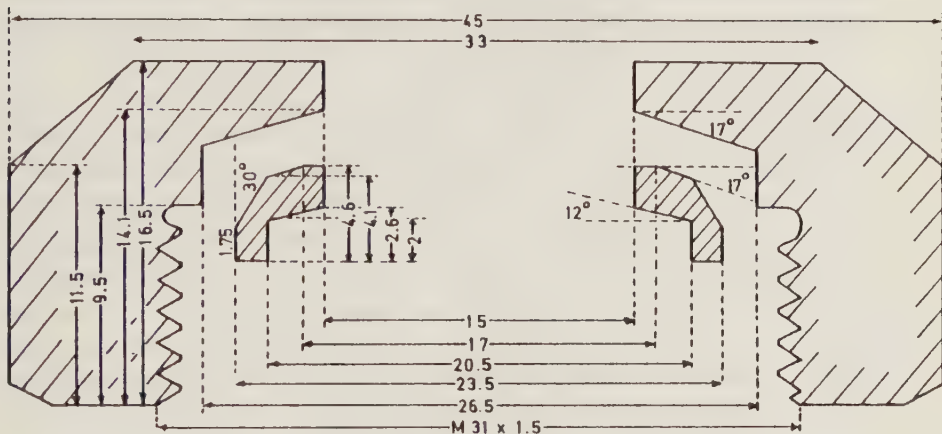
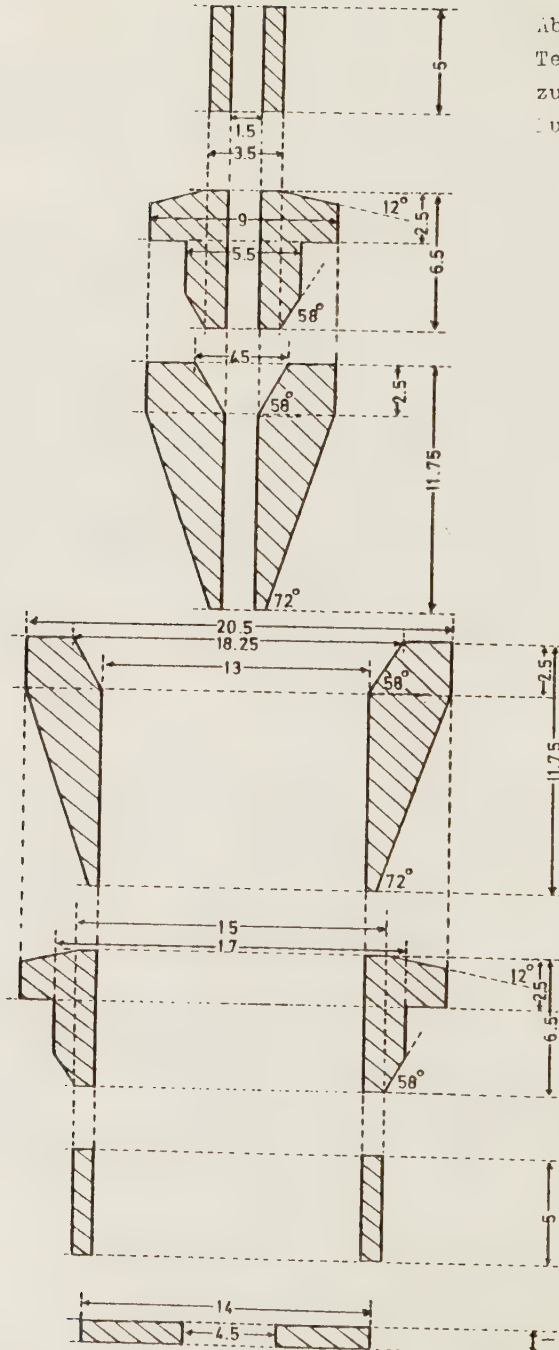


Abb. 3c:  
Teflondichtungen  
zum  
Pulsreaktorkopf



wurde zur Einhaltung einer bestimmten Temperatur mit einer leistungsschwachen Zusatzheizung ausgestattet, die von einem Temperaturregler ("Thermosistor", HAAKE) über ein Relais aus- und angeschaltet wurde. Dieser Ofen umgab einen Aluminiumblock, und in diesen erst wurde der Reaktor, an seiner flexiblen Gaszuleitung hängend, eingeführt. Der Temperaturfühler des Reglers befand sich in einer Bohrung des Aluminiumblocks nahe der Heizwicklung und auf Höhe der Katalysatorprobe. Durch diese Anordnung wurde die Temperatur in einem Bereich von  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten. Gemessen wurde die Temperatur durch ein Phillips-Thermoelement (Chromel-Alumel) im Edelstahlmantel, welches durch den Reaktorkopf in  $3/4$  Tiefe der Probe eingeführt und in dieser Stellung gasdicht verschraubt wurde, bzw. im Falle des schmalen Reaktors außen an der Quarzwand auf Höhe der Probe mit einem Eisendraht fixiert wurde. Längs des 8cm langen Katalysatorbettes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  verdünnt mit 5 g Quarzgranulat) wurde ein gewisser Temperaturabfall zu den Enden des Bettes festgestellt, sodaß die heißeste Zone in der Mitte lag. Es errechnete sich eine mittlere Reaktortemperatur  $\bar{T}$  (die auf  $1/4$  und  $3/4$  Tiefe des Bettes verwirklicht war) zu:  $\bar{T} = 1/2 \cdot (T_{\text{max}} + T_{\text{min}})$ . Höchste und niedrigste Temperatur, sowie prozentuale max. Abweichung ( $\pm \Delta T$ ) von der mittleren Temperatur sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Temperaturvariation längs des Katalysatorbettes

|                                    |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| $T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$ | 157  | 304  | 507  | 702  |
| $\bar{T} (^{\circ}\text{C})$       | 155  | 300  | 500  | 690  |
| $T_{\text{min}}(^{\circ}\text{C})$ | 153  | 296  | 493  | 678  |
| $\pm \Delta T(\%)$                 | 1,29 | 1,33 | 1,40 | 1,74 |

### 2.2.2. Gaschromatograph, Trennsäulen

Zur Analyse des aus dem Reaktor im He-Trägergas austretenden Reaktionsgemisches wurde ein Gaschromatograph (VARIAN 1700) bestückt mit einem Flammenionisationsdetektor verwendet. Ein Vierweghahn wurde zusätzlich so eingebaut, daß die Flußgeschwindigkeit des Trägergasstroms separat gemessen werden konnte.

Als stationäre Phasen wurden beim Arbeiten mit 23DMB1 2,4-Dimethylsulfolan 20%ig auf Chromosorb W und beim Arbeiten mit 44DMP1 eine für diesen Zweck entwickelte Phase,  $\text{AgNO}_3$  in Tetraäthylenglycol, 10%ig auf Gas-Chrom-R, verwendet (37). Säulenmaterial war Teflon, 4m bzw. 5m lang, Innendurchmesser 3 mm, Säulentemperatur in beiden Fällen Raumtemperatur, Flußgeschwindigkeit 20 bzw. 40 ml He/min.

Zur Charakterisierung der Trenneigenschaften des neuen Trennmateri als  $\text{AgNO}_3$ -TEG-Gas-Chrom-R dient Tabelle 2.

### 2.2.3. Gesamtaufbau

Das Reaktorsystem war über einen Solitter und eine Ausfrierschleife an den Gaschromatographen angeschlossen. Diese bestand aus einem mit Edelstahlspänen gefüllten gebogenen Edelstahlrohr. Die Produkte konnten in diesem bei maximal 40 ml He/min. vollständig durch Kühlung mit flüssiger Luft ausgefroren und durch Erhitzen mit einem vorgeheizten Ölbad (110°C) schnell freigesetzt und somit pulsartig auf die Trennsäule gebracht werden. Das Gesamtsystem ist mit seinen Einzelfunktionen schematisch in Abb. 4 dargestellt.

Tabelle 2: Retentionsdaten für gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe an der TEG-AgNO<sub>3</sub>-Säule.

Trärgas: He; Säulenlänge: 4 m; innerer Durchmesser: 3mm;

Heliumfluß: 40 ml/min; Säulentemperatur: 32°C

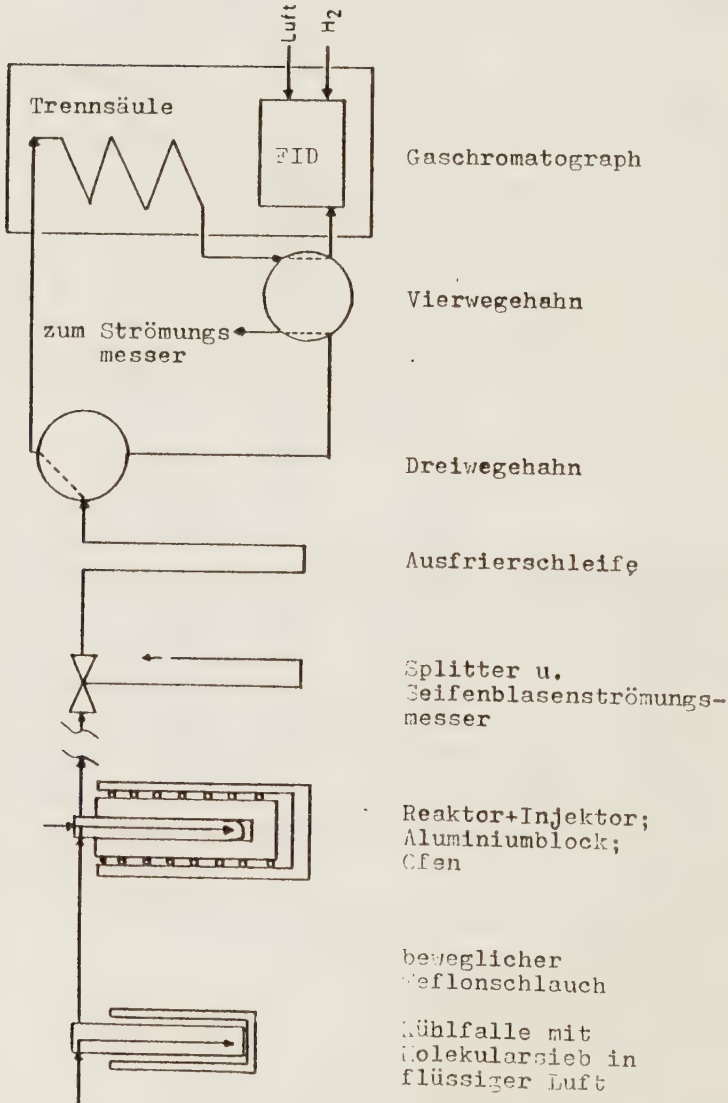
| Kohlenwasserstoff           | t <sub>r</sub> | w    | I   |
|-----------------------------|----------------|------|-----|
| n-Pentan                    | 0.87           | 8.7  | 500 |
| n-Hexan                     | 1.32           | 8.8  | 600 |
| n Heptan                    | 2.52           | 10.3 | 700 |
| Methylcyclohexan            | 3.85           | 9.9  | 757 |
| n-Octan                     | 5.27           | 12.9 | 800 |
| n-Nonan                     | 12.02          | 15.2 | 900 |
| trans-2-Buten               | 1.09           | 7.3  | 554 |
| cis-2-Buten                 | 1.92           | 6.9  | 658 |
| 1-Buten                     | -              | -    | -   |
| trans-2-Hexen               | 2.77           | 8.4  | 713 |
| 1-Hexen                     | 5.62           | 9.2  | 808 |
| cis-2-Hexen                 | 5.45           | 9.4  | 804 |
| trans-2-Hepten              | 5.37           | 9.4  | 802 |
| 1-Hepten                    | 11.02          | 11.4 | 889 |
| cis-2-Hepten                | 10.52          | 11.1 | 884 |
| trans-4,4-Dimethyl-2-penten | 2.53           | 9.0  | 701 |
| 4,4-Dimethyl-1-penten       | 3.91           | 8.7  | 760 |
| cis-4,4-Dimethyl-2-penten   | 6.37           | 9.1  | 823 |
| 2,3-Dimethyl-2-buten        | 3.31           | 8.3  | 737 |
| 2,3-Dimethyl-1-buten        | 2.97           | 8.3  | 722 |
| 3,3-Dimethylbuten           | 2.72           | 7.4  | 710 |
| cis/trans-3-Methyl-2-penten | 3.02           | 6.6  | 725 |
| 2-Äthyl-1-buten             | 5.27           | 9.1  | 800 |

t<sub>r</sub>: Retentionszeit(min)

w : Trennfaktor w = Retentionszeit/Halbwertsbreite

I : Retentionsindex nach KOVATS(92,93)

Abb. 4 : Schematischer Gesamtaufbau des  
Reaktorsystems



#### 2.2.4. Kinetische Auswertung der Pulsexperimente

Unter vereinfachenden Annahmen (52) kann theoretisch (3) und auch experimentell (53) gezeigt werden, daß für Reaktionen 1. Ordnung der Pulsreaktor wie der Strömungsreaktor gleiche Ergebnisse liefern. Die für diesen Fall zu fordernde Unabhängigkeit des Umsatzes  $x$  von der Pulsgröße (18,54) war hier nicht gegeben, so daß eine Reaktionsordnung zwischen 0 und 1 nahe lag.

HATTORI und MURAKAMI (3,4) zeigten durch numerische Modellrechnungen, daß auch für diesen Fall sich die Ergebnisse den mit einem Strömungsreaktor gewonnenen annähern, je länger der Puls gegenüber der Länge des Katalysatorbettes ist und je besser die Adsorptionskoeffizienten von Produkt und Edukt in ihrer Größe übereinstimmen.

Das ermutigte zum Versuch, eine kinetische Gleichung für den Umsatz  $x$  abzuleiten, die im Versuch erhaltenen Ergebnisse mit den durch die Gleichung geforderten zu vergleichen und auf diesem Wege eventuell die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen.

Wie später noch gezeigt wird, ist die Übereinstimmung im experimentell zugänglichen Bereich - bei Ausschluß von SV - befriedigend.

Zur Ableitung der kinetischen Gleichung für die DBI wurde eine monomolekulare Oberflächenreaktion (1. Ordnung bezüglich der adsorbierten Oberflächenpezies) angenommen, die außerdem noch reversibel verlaufen sollte, um so experimentell den vollen möglichen Umsatzbereich überstreichen zu können, was wiederum breitere Variation von Versuchsparametern und weniger strenge Anforderungen an die Reaktionsbedingungen ermöglicht.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$\frac{dB}{dt} = k_1(A) - k_2(B)$$

Im folgenden steht (A) und (B) für die Oberflächenkonzentration von Edukt und Produkt, adsorbiert an den DBI-aktiven Zentren, A und B steht für deren Gasphasenkonzentration.

Jede der adsorbierten Spezies stehe mit der Gasphase des Pulses in einem sich spontan einstellenden Sorptionsgleichgewicht, d.h. die Adsorption und Desorption seien so viel schneller als die Strömung der Komponenten durch das Katalysatorbett, daß zwischen strömender und adsorbierter Phase stets Sorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Für die Adsorption ist nur die Teiladsorption an den reaktionsbeschleunigenden Zentren für die katalytische Untersuchung von Belang; diese führt zur Erleichterung der thermischen Aktivierung und bedeutet somit einen merklichen energetischen Eingriff in das adsorbierte Molekül. Es muß daher gefordert werden, daß diese Teiladsorption erstens durch chemische Kräfte (Chemisorption) bewirkt wird und zweitens auf eine monomolekulare Schicht beschränkt bleibt. Diese beiden Forderungen erfüllt die LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme. Für (A) und (B) gelten bei gemeinsamer Sorption:

$$[1] \quad \theta = \frac{(A)}{q_0} = \frac{b_A A}{1 + b_A A + b_B B}; \quad [2] \quad \theta = \frac{(B)}{q_0} = \frac{b_B B}{1 + b_A A + b_B B};$$

Da die Zentrenichte  $q_0$  gering ist, wird die Wechselwirkung zwischen an DBI-Zentren adsorbierten Molekülen vernachlässigt. Wechselwirkungen mit anderweitig adsorbierten Molekülen ist für die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Belang (77).

$A_0$  sei der Molenbruch des Edukts im Puls. Der real vorliegende Puls ist hierbei durch einen bezüglich des resultierenden Umsatzes x äquivalenten "mittleren" Rechteckpuls ersetzt zu denken. Der so erhaltene mittlere konstante Partialdruck längs des Pulses ist mit  $A_0$  gemeint. Die Länge dieses "Äquivalent-Pulses" ist dabei im allgemeinen nicht gleich der realen Pulslänge, da nach vollständiger Desorption die Massenbilanzen ausgeglichen sein müssen. Verläßt der Puls das Katalysatorbett, so

gilt nach vollständiger Desorption:  $A_0 = A + B$ ; mit  $x = B/(A+B)$  folgen:

$$[3] \quad B = x A_0; \quad A = (1 - x) A_0;$$

Dieses  $A_0$  ist nun eine unbekannte Funktion der experimentell zugänglichen Pulsgröße  $P$ .

Experimentell wurde zumindest gezeigt (Kap. 2.2.4.5.23), daß der maximal erreichte Partialdruck  $A_{\max}$  bis zu  $P = 5 \mu\text{l}$  proportional der Pulsgröße  $P$  ist und zwar auf folgendem Wege:

Da die Peakhöhe eines FID-Detektorsignals proportional dem Partialdruck  $A_{\max}$  ist, wurde unter Zuhilfenahme des FID eine experimentelle Anordnung getroffen, die die Peakhöhe als Funktion der eingespritzten Menge (Pulsgröße) zu messen gestattet. Dabei wurden die Verhältnisse, die im Reaktor herrschen, möglichst simuliert:

- 1.) Gleiche Volumina der Gaswege von der Einspritzstelle zum Detektor, wie von der Reaktoreinspritzstelle zum Katalysatorbettanfang.
- 2.) Einspritzstelle etwa  $150^\circ \text{C}$  wie im realen Experiment.
- 3.) Zuleitungswege und Detektor ebenfalls auf  $150^\circ \text{C}$ .
- 4.) Der Gasfluß betrug, wie im Experiment,  $70 \text{ ml He/min}$ . Kurz vor Einlaß in den Detektor wurde  $9/10$  des Gasstroms abgezweigt, um im Linearitätsbereich des Detektors zu bleiben.

Da das quantitative Einspritzen von leicht flüchtigen Stoffen mit einer Injektionsspritze immer mit Fehlern behaftet ist, wurde aus den Schreiber-Peak-Flächen nachträglich die gemittelten tatsächlich gespritzten (korrigierten) Pulsgrößen mit Hilfe der linearen Regressionsrechnung ermittelt. Das Ergebnis zeigte, daß im Mittel  $0,4 \mu\text{l}$  Olefin pro Einspritzung verloren gingen, da die Ausgleichsgerade einen negativen Achsenabschnitt besaß.

Die Korrektur basiert nun auf der Überlegung, daß

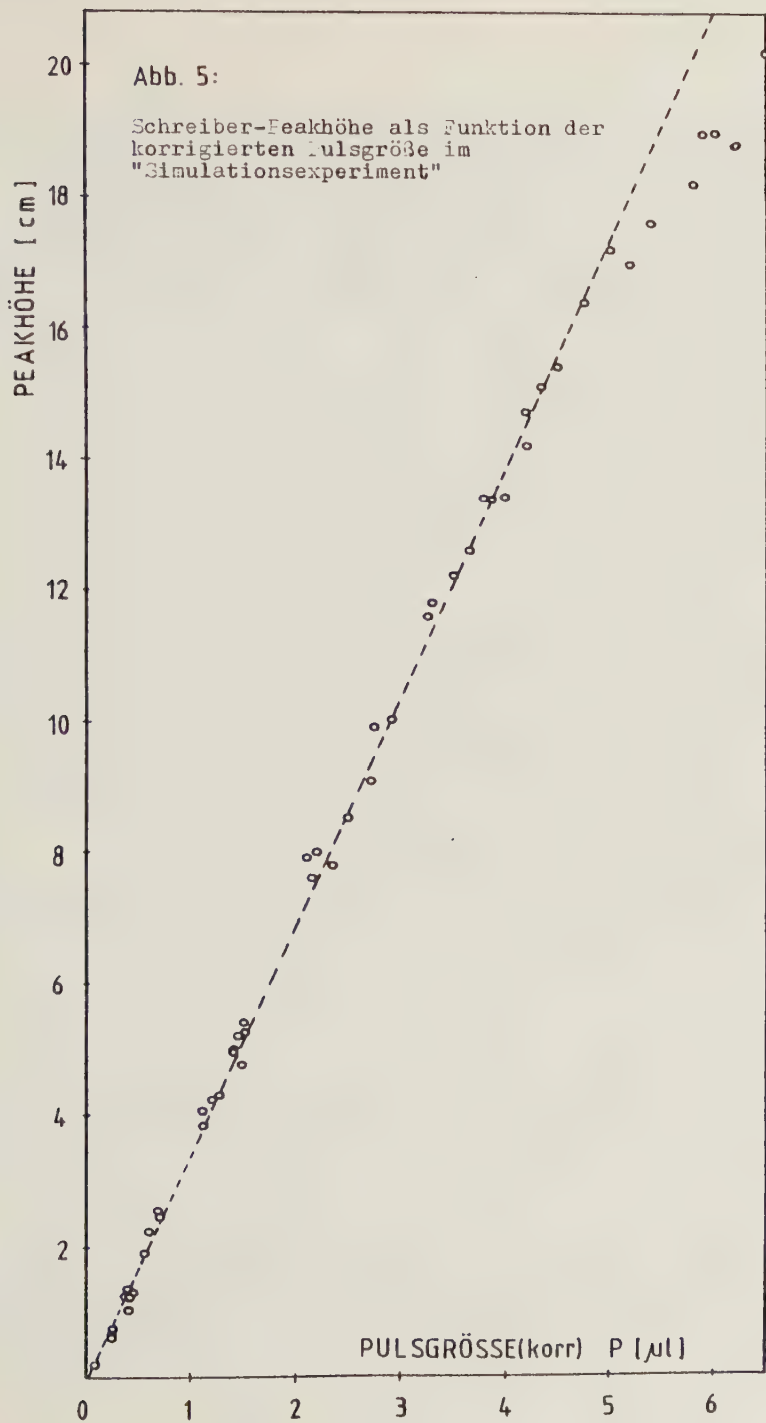
1. für  $P \rightarrow 0$ , die Peakfläche gegen 0 gehen sollte, daß
2. die Steigung der Ausgleichsgeraden (Peakfläche =  $a + b \cdot P$ ) die Empfindlichkeit des Detektors richtig wiedergibt. In sämtlichen folgenden Diagrammen bedeutet  $P$  eine nach diesem Ausgleichsverfahren ermittelte Pulsgröße. Dieses Verfahren ist selbstverständlich nur möglich, wenn mehrere Pulsgrößen gegeben werden.

In Abb. 5 sind nun die so ermittelten (korrigierten) Pulsgrößen gegen die Peakhöhe aufgetragen. Abb. 5 zeigt, daß bis  $P \leq 5 \mu l$   $A_{\max}$  proportional zu  $P$  ist, d.h., daß die Pulslänge konstant bleibt. Pulsvergrößerung über  $5 \mu l$  hinaus dient dann mehr und mehr der Pulsverlängerung und zunehmend weniger der Partialdruckerhöhung.

Setzt man die Ausdrücke [3] in Gleichung [1] und [2] und diese in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ein (3), so erhält man:

$$[4] \quad \frac{dx}{dt} = \frac{q_0 [k_1 b_A (1-x) - k_2 b_B x]}{1 + A_0 b_A (1-x) + A_0 b_B x} ;$$

Die Reaktionszeit, die in einem statischen Reaktor (mit Durchmischung), oder in einem schnell umwälzenden Zirkulationsreaktor eindeutig definiert ist, wird bei einem Strömungs- oder Pulsreaktor im allgemeinen durch die Verweilzeit (Quotient aus Katalysatorbettvolumen  $V$  und Raumgeschwindigkeit der durchströmenden Substanzen  $F$ ) ausgedrückt. Aus versuchstechnischen Gründen soll hier das Katalysatorbettvolumen konstant gehalten werden, dennoch sollen unterschiedliche Massen an Katalysator eingesetzt werden, was durch Verdünnen mit Quarzgranulat auf die konstante Bettlänge von  $L = 8$  cm erreicht wird. Im folgenden soll hier die zum Einsatz gelangende Masse des reinen Katalysators  $M$  benutzt werden. Die Konstanten  $k_i$  erhalten dadurch die weniger übliche Dimension: (Volumen  $\cdot$  Masse $^{-1}$  Zeit $^{-1}$ ), bzw. (Vol.  $\cdot$  Druck  $\cdot$  Masse $^{-1}$  Zeit $^{-1}$ ), wenn man  $A_0$  als Partialdruck und nicht als Molenbruch einsetzt.



Die Verweilzeit ( $V/F$ ) wird dabei durch die Größe ( $W/F$ ) ersetzt. Gleichung 4 wird daher für  $t$  von 0 bis  $W/F$  und für  $x$  von 0 bis  $x_{\text{ende}}$  integriert. Im folgenden steht für das so anfallende  $x_{\text{gesamt}}$  einfach der gemessene Umsatz  $x$ . Gleichung[4] in integrierter Form lautet:

$$[5] \quad \left( \frac{A_0 \beta}{q_0 k_1 \alpha^2} - \frac{1 + b_A A_0}{q_0 k_1 b_A \alpha} \right) \ln(1 - \alpha x) + \frac{A_0 \beta}{q_0 k_1 \alpha} x = \frac{W}{F};$$

Gleichung[5] sollte für eine monomolekulare, reversible Umlagerung an monoenergetischen Zentren, gemessen in einem integralen Strömungsreaktor unter stationären Bedingungen im Bereich zwischen 0. und 1. Ordnung im gesamten Umsatzbereich exakt gelten. Eine solche Anordnung hätte den Vorteil, daß die in der Pulsreaktoranordnung unbekannte Größe  $A_0$  experimentell einstellbar wäre. Der Verwendung eines Strömungsreaktors stehen jedoch hier andere entscheidende Nachteile entgegen, wie großer apparativer Aufwand, große benötigte Mengen an teurem Olefin. Die deuterierten Spezies stehen außerdem nur in kleinen Mengen zur Verfügung. Zur Vereinfachung von Gleichung[5] kann hier  $b_A = b_B = b$  gesetzt werden, da es sich bei beiden um ein annähernd gleichgebautes Olefin handelt (54). Aus Gleichung[5] erhält man so mit  $k_1 = k$ :

$$[6] \quad -\ln(1 - \alpha x) \approx \frac{\alpha q_0 k b W}{(1 + b A_0) F}; \text{ mit } \alpha = 1 + \frac{1}{K}$$

oder, in eine experimentell auswertbare Form gebracht:

$$[7] \quad -\frac{1}{\ln(1 - \alpha x)} \approx \frac{F}{\alpha q_0 k b W} + \frac{F A_0}{\alpha q_0 k W};$$

Durch Variation des Partialdruckes  $A_0$  würden sich nach Auftragen von  $1/\ln(1 - \alpha x)$  gegen  $A_0$  die Produkte  $(q_0 k b)$  und  $(q_0 k)$  aus Achsenabschnitt und Steigung der erhaltenen

---


$$* \text{ mit } \alpha = 1 + \frac{b_B}{K b_A}; \quad \beta = 1 - \frac{b_B}{b_A}$$

Geraden ergeben. Leider ist  $A_0$  bei Pulsexperimenten nicht bekannt und kann auf keine einfache Art ermittelt werden, es könnten sonst auch mit Pulsexperimenten ( $q_0 k$ ) und  $b$  ziemlich exakt getrennt bestimmt werden.

Die eine Unsicherheit, ob die Pulsgröße  $P$  ( $\mu l$ ) überhaupt unter den konkreten Bedingungen ( $T_R = 155^\circ C$ , Quarzglasverdampfer) proportional dem Partialdruck  $A_{max}$  sei, konnte ausgeschaltet werden. Jedoch stellt  $A_0$  in Gleichung[5] bzw.[6] bzw.[7] nicht den mit dem Ort des Pulses variablen Partialdruck, oder einfach  $A_{max}$  dar, sondern ist definiert als der Partialdruck, der in einem Strömungsreaktor eingestellt werden müßte, um den im Pulsexperiment erhaltenen Umsatz zu erzielen (siehe dazu auch die Definition auf S.20).

Die Situation ist nun folgende:

Auf der einen Seite wurde eine kinetische Gleichung aus Modellvorstellungen unter bestimmten vereinfachenden Annahmen abgeleitet und die Gültigkeit dieser Gleichung wäre experimentell nachzuprüfen. Auf der anderen Seite ist die Gleichung[6], wie später noch eingehend gezeigt werden wird (Abb.19-23), befriedigend erfüllt, falls man für  $A_0$  direkt die experimentell zugängliche Pulsgröße  $P$  setzt.

Daß die Unrichtigkeiten, die eventuell in Gleichung[6] enthalten sind, durch den Fehler, der bei der Substitution von  $A_0$  durch  $P$  gemacht wurde, gerade aufgehoben werden, ist zwar unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen.

Es wäre also zu untersuchen, wie die funktionale Abhängigkeit  $A_0(P)$  aussieht.

Unter der Annahme, daß Gleichung[6] die Umsätze für konstanten Partialdruck (Strömungsreaktor) beschreibt, kann man in der Tat Aussagen über den Pulsgrößenkoeffizienten  $c'$  des Äquivalentpartialdruckes  $A_0$  machen.

Die Vorgehensweise ist wie folgt:

Zunächst kann man grob den mittleren Partialdruck  $A_m$  abschätzen, den man mit einer Pulsgröße  $P$  erreicht. Man erhält so letztenendes Kenntnisse über den größenordnungsmäßigen Bereich der in Gleichung[6] definierten Funktion.

Hier sind die Größenordnungen der  $q_0k$ - und  $b$ -Werte gemeint.

Dazu benötigt man das Pulsvolumen ( $\approx 5$  ml, aus dem Simulationsexperiment abgeschätzt), den Gesamtdruck von 1,8 atm., die Temperatur von  $155^\circ\text{C}$  und die eingespritzte Menge  $P$ .

Für die <sup>man</sup>größenordnungsmäßige Abschätzung kann in Gleichung [6] den mittleren Partialdruck gleich  $A_0$  setzen und aus einer experimentell erhaltenen  $\ln(1 - \alpha x)^{-1}/P$  - Kurve (beispielsweise der Kurve mit  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ,  $P_y = 6/1000 \text{ A}^2$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ) die zumindest größenordnungsmäßig richtigen  $q_0k$ - und  $b$ -Werte für dieses Experiment erhalten:

$(q_0k)_{P_y=6} = 142 (\text{ml} \cdot \text{torr} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$  und  $(b)_{P_y=6} = 0,0125 (\text{torr}^{-1})$ .

Die Partialdruckverteilung innerhalb eines Pulses läßt sich, wie im Simulationsexperiment ( $P \sim A_{\text{max}}$ ) festgestellt wurde, recht gut durch eine Dreiecksfunktion annähern.

So ein Dreieckspuls wurde nun rechnerisch aus 20 Rechteckpulsen à 0,25 ml mit den Partialdrücken  $A_i$  ( $i = 1$  bis 20) zusammengesetzt. Wurden die Rechnungen mit  $i > 20$  durchgeführt, so änderten sich die Ergebnisse kaum noch. Für jeden Rechteckpuls wurde über Gleichung [6] mit den zuvor erhaltenen  $q_0k$ - und  $b$ -Werten 20  $x_i$ -Werte errechnet und über die 20 zugehörigen partiellen Pulsgrößen  $P_i$  die 20 partiellen gebildeten Produktmengen  $B_i = x_i \cdot P_i$  erhalten. Der gesamte mittlere Umsatz  $\bar{x}$ , den der Dreieckspuls liefern würde, ergibt sich zu:

$$\bar{x} = \frac{100 \cdot \sum_{i=1}^{20} B_i}{\sum_{i=1}^{20} P_i} \quad [ \% ] ;$$

aus Gleichung [6] erhält man mit  $\bar{x}$  das gewünschte  $A_0$ , und kann nun untersuchen, wie sich  $A_0$  mit  $P = \sum_{i=1}^{20} P_i$  verändert, wenn die entsprechenden, zumindest in ihrer Größenordnung richtigen  $q_0k$ - und  $b$ -Werte in der Gleichung [6] verwendet werden. Um den untersuchten Bereich für  $A_0(P)$  noch zu erweitern (es wurden ja auch nur die größenordnungsmäßig

richtigen  $q_0k$ - und  $b$ -Werte verwendet), wurden umfangreichere Rechnungen (mit Hilfe eines programmierbaren Tischrechners) angestellt, wobei die  $q_0k$ - und  $b$ -Werte über Größenordnungen hinweg variiert wurden, obwohl, wie später noch gezeigt wird, die  $b$ -Werte innerhalb der gesamten Meßreihe innerhalb der Fehlerbreite konstant blieben.

In Abb. 6 sind die Ergebnisse dieser numerischen Berechnungen graphisch dargestellt. Es sind drei große Gruppen von Kurvenscharen gezeichnet, und zwar für  $b^{\text{rel}} = 0.1$ , 1.0 und 10 (mit  $b = 0,01246 \text{ torr}^{-1}$  für  $b^{\text{rel}} = 1$ ). Innerhalb jeder dieser Kurvenscharengruppen wird nochmals  $q_0k$  variiert und zwar so weitgehend, daß insgesamt für ein konstantes  $b$  ein meßtechnisch realistischer Umsatzbereich von  $x = 0,3\%$  bis  $x = 87\%$  (Gleichgewicht bei  $x_g = 90\%$ ) überstrichen wird.

Mit  $b^{\text{rel}} = 10$  nähert man sich mit dem System bereits der 0. Ordnung, während für  $b^{\text{rel}} = 0,1$  die Annäherung an 1. Ordnung gegeben ist. Mit  $b^{\text{rel}} = 1$  und  $q_0k^{\text{rel}}$  zwischen 1 und 54 ( $q_0k^{\text{rel}} = 1$  entspricht  $q_0k = 141,9 \text{ ml} \cdot \text{torr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

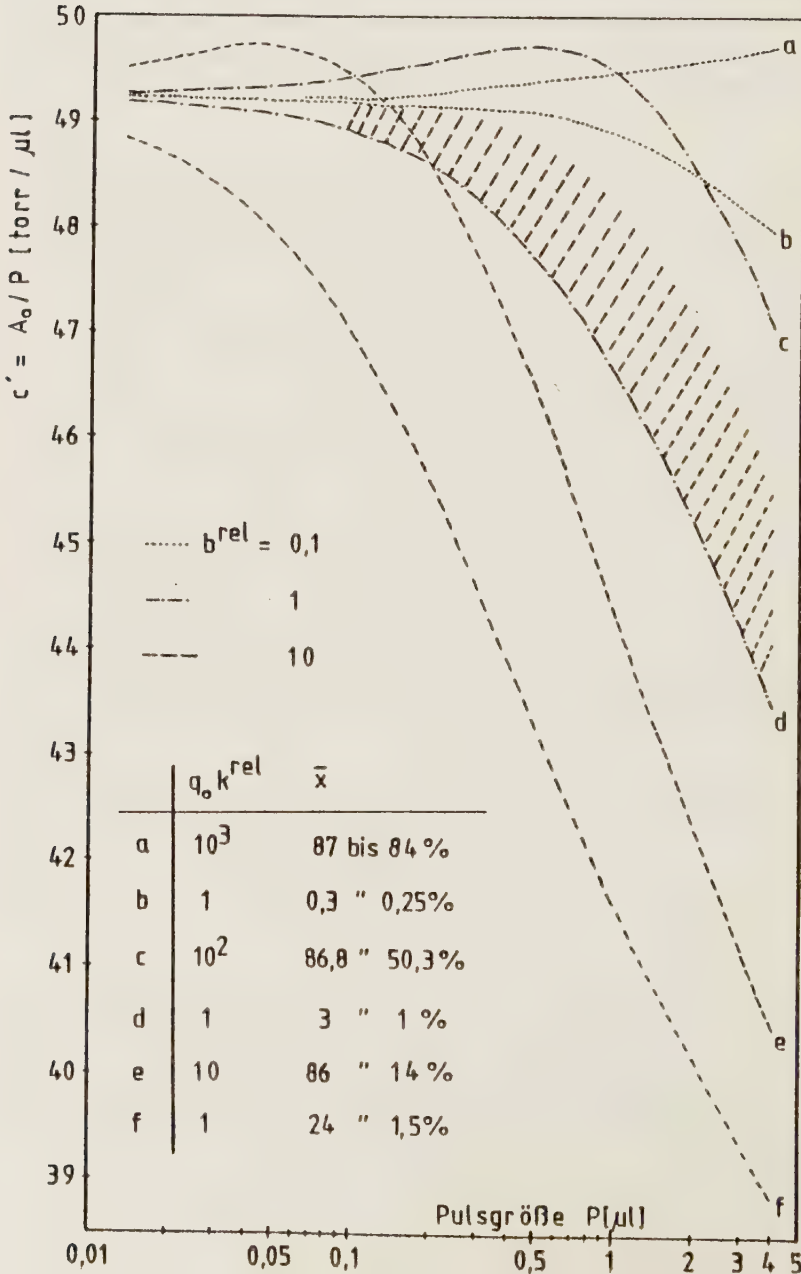
$g^{-1}$ ) lassen sich die im Experiment erhaltenen  $x$ -Werte und deren Pulsgrößenabhängigkeit  $x(P)$  ausgezeichnet simulieren, während dies mit anderen  $b/q_0k$ -Kombinationen nicht gelingt.

Der in den realen Experimenten verifizierte Bereich ist in Abb. 6 schraffiert eingezeichnet. Bei Pulsgrößenvariation von 0,1 bis  $4 \mu\text{l}$  nimmt der Pulsgrößenkoeffizient von  $A_0$  um noch nicht 12% ab. Der Fehler, den man bei Substitution von  $A_0$  durch  $c' \cdot P$  in Gleichung[6] macht, erscheint also vertretbar.

Diese Vorgehensweise stellt zwar keinen streng logischen Ausweg aus dem anfangs aufgezeigten Dilemma dar, immerhin ist die Darstellung der experimentellen Ergebnisse durch Gleichung[6] möglich und die dargestellten Zusammenhänge sind in sich konsistent.

Abb. 6:

Pulsgrößenkoeffizient  $c'$  des Äquivalentpartialdruckes  $A_0$  als Funktion der Pulsgröße  $P$  für verschiedene rel.  $b_0^0$  u.  $q_0 k$ -Werte



Für die Annahme von größeren oder kleineren Pulsvolumina variieren die Absolutwerte für  $q_0 k$  und  $b$  stark, wie die Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3: Variation der  $(q_0 k)_{Py=6}$  und  $(b)_{Py=6}$  Werte mit dem angenommenen Pulsvolumen  $v$

| $v$ (ml) | $(q_0 k)_{Py=6} (\text{ml torr min}^{-1} \text{ g}^{-1})$ | $(b)_{Py=6} (\text{torr}^{-1})$ |
|----------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 2.5      | 283.8                                                     | 0.00623                         |
| 4.5      | 157.66                                                    | 0.01121                         |
| 5.0      | 141.9                                                     | 0.01246                         |
| 10.0     | 70.95                                                     | 0.02492                         |

Lediglich die absolute Lage des Koeffizienten  $c'$  wird durch die Größe von  $v$  stark beeinflusst, an den ansonsten festgestellten Abhängigkeiten ändert sich jedoch nichts. Wie bereits gesagt, könnte aus Gleichung[7]- bei experimenteller Variation und exakter Kenntnis von  $A_0 - q_0 k$  u.  $b$  bestimmt werden. Bei Gültigkeit von Gleichung[7] bzw. [6] für Rechteckpulse konnte nun gezeigt werden, daß mit einiger Berechtigung  $A_0$  im konkreten experimentellen Bereich annähernd proportional zur Pulsgröße  $P$  angenommen werden kann, sodaß  $A_0$  durch  $c'P$  ersetzt werden kann (mit  $c'$  als Proportionalitätsfaktor, bzw. genauer als Pulsgrößenkoeffizient mit der Einheit  $\text{torr} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ ). Aus Gleichung[7] erhält man so Gleichung[8]:

$$[8] \quad - \frac{1}{\ln(1-\alpha x)} \approx \frac{F}{\alpha q_0 k b W} + \frac{F c' P}{\alpha q_0 k W}$$

Eine Auswertung der Versuche mit 44DMP1 relativ zu einer Standardreaktion  $s$  [ $(T_a)_s = 690^\circ\text{C}$ ,  $W_s = 1,2\text{g}$ ,  $F_s = 70\text{ml/min}$ ,  $(Py)_s = 6/1000 \text{ A}^2$ ,  $(T_r)_s = 155^\circ\text{C}$ ] wird jetzt möglich.

### 2.2.5. Nichtlineare Regressionsrechnung

Die zur Interpretation der SV, mit 23DMB1 als Reaktand, notwendige Regressionsrechnung gründet auf der Ausgleichsvorschrift nach der "Methode der kleinsten Fehler-Quadrate  $v_i^2$ ";  $\sum v_i^2$  soll ein Minimum werden.

Da  $\sum v_i^2 = (v_1 \dots v_n) \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \vec{v} \cdot \vec{v}$ , folgt als Bedingung:

$$\frac{d(\vec{v} \cdot \vec{v})}{d \vec{v}} = 0;$$

Die Ausführung der vektoriellen Differentiation nach den Regeln der Matrizenrechnung führt zu der Bedingungs-gleichung:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f(x_1, a_1 \dots a_m)}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(x_n, a_1 \dots a_m)}{\partial a_1} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f(x_1, a_1 \dots a_m)}{\partial a_m} & \dots & \frac{\partial f(x_n, a_1 \dots a_m)}{\partial a_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = 0$$

Aus dieser Matrixengleichung gehen dann m gewöhnliche Gleichungen hervor, welche die gesuchten Bestimmungsgleichungen für die Parameter  $a_1 \dots a_m$  sind.

Für die e-Funktion  $y = a + b e^{cx}$  ist  $m = 3$ . Die benötigten 3 Bestimmungsgleichungen erhält man dann zu:

$$\sum_{i=1}^n y_i x_i e^{cx_i} = \sum_{i=1}^n x_i e^{cx_i} (a + b e^{cx_i})$$

$$\sum_{i=1}^n y_i e^{cx_i} = \sum_{i=1}^n e^{cx_i} (a + b e^{cx_i})$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n (a + b e^{cx_i})$$

und daraus:

$$[9] \quad \frac{\sum y_i x_i e^{cx_i} - \frac{1}{n} \sum y_i \sum x_i e^{cx_i}}{\sum x_i e^{2cx_i} - \frac{1}{n} \sum e^{cx_i} \sum x_i e^{cx_i}} - \frac{\sum y_i e^{cx_i} - \frac{1}{n} \sum y_i \sum e^{cx_i}}{\sum e^{2cx_i} - \frac{1}{n} (\sum e^{cx_i})^2} = F(c) = 0$$

$$[10] \quad \frac{\sum y_i x_i e^{cx_i} - \frac{1}{n} \sum y_i \sum x_i e^{cx_i}}{\sum x_i e^{2cx_i} - \frac{1}{n} \sum e^{cx_i} \sum x_i e^{cx_i}} = b$$

$$[11] \quad \frac{1}{n} \left( \sum y_i - b \sum e^{cx_i} \right) = a$$

Gleichung [9], in der nur  $c$  als Unbekannte vorkommt, ist nicht nach  $c$  auflösbar. Das geeignete  $c$  wird nach dem bekannten Iterationsverfahren numerisch mit Hilfe eines programmierbaren Rechners bestimmt. Der Startwert für das Iterationsverfahren wurde gewonnen, indem man durch 3 Meßpunkte, und zwar den ersten, den letzten und einen geeigneten mittleren, eine  $e$ -Funktion legt.

## 2.2.6. Irreversibel gebundenes Olefin

Im Anschluß an die Aufnahme jeder SV-Kurve (Kap. 3.1.2.) wurde, unter Umgehung des Katalysators, jeweils noch einigemal 2  $\mu$ l 23DMB1 gespritzt, um den Peakflächenwert für 2  $\mu$ l Pulse am Schreiber zu ermitteln. Es wurde darauf geachtet, daß im Arbeitsbereich keine Sättigung des Detektorstromes auftrat und somit die Peakfläche proportional der eingespritzten Menge war. Es zeigte sich, daß das im Experiment eingespritzte Olefin den Reaktor nicht quantitativ wieder verließ: Es entstanden kleine aber deutliche Differenzen zwischen der Summe der Peakflächen und dem Soll-Flächenwert für 2  $\mu$ l-Pulse. Die über eine SV-Kurve aufsummierten Differenzen mußten dem ge-

samen irreversibel auf dem Katalysator verbleibenden Olefin entsprechen. Der Fehler dieser Summe ist relativ groß, da es sich um die Summe von relativ kleinen Differenzen relativ großer Werte handelt. Jedoch kann man gut die Größenordnung der Menge der irreversibel adsorbierten Olefinmoleküle  $N(\text{irr})$  mit einer solchen Vorgehensweise bestimmen.

#### 2.2.7.

##### Kinetische Deuterium-Isotopieeffekte

Ein kinetischer Isotopieeffekt liegt vor, wenn isotonen-substituierte Verbindungen eine andere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen als die isotonenfreie Stammverbindung. Man definiert daher den kinetischen Isotopieeffekt  $i$  als den Quotienten aus den beiden Geschwindigkeitskoeffizienten. Speziell für Deuterium-substituierte Verbindungen wurde definiert:  $i = k_H/k_D$ , da  $k_H$  oft größer als  $k_D$  ist,  $i$  somit größer als 1 wird.

Wird ein Isotopieeffekt beobachtet, so nimmt man dies als einen Beweis dafür, daß die Spaltung der das Isotop tragenden Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnimmt. (88, S.168). Dabei liegt die vereinfachende Vorstellung zugrunde, daß es einen geschwindigkeitsbestimmenden langsamsten Elementarschritt innerhalb einer aus mehreren Elementarschritten bestehenden Reaktionsfolge gibt. Sämtliche anderen schnelleren Elementarschritte seien dem entsprechend im mehr oder weniger ungestörten Gleichgewicht, sodaß für sie nach einer Anlaufphase die Stationaritätsbedingung  $d(X_j)/dt = 0$  gilt (89,90), wobei  $j$  über sämtliche schnelleren Reaktionsschritte zu erstrecken ist.

Theoretisch ist der Isotopieeffekt im wesentlichen durch die Differenzen der Nullpunktsenergien der zu spaltenden

Bindung im Grund- und Übergangszustand gegeben (88):

$$k_H/k_D = \exp((E_0^{\ddagger D} - E_0^{\ddagger H}) - (E_0^D - E_0^H)/RT).$$

Für die Beobachtung eines großen kinetischen Isotopieeffektes sollte also nicht nur die Spaltung der betreffenden Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sein, sondern darüber hinaus sollte die Differenz der Nullpunktsenergieidifferenzen möglichst groß sein. Bevorzugt ist nun dies der Fall, wenn die betrachtete Bindung im Übergangszustand möglichst vollständig gespalten ist,  $E_0^{\ddagger D} - E_0^{\ddagger H}$  also gegen Null geht. Dies ist beispielsweise der Fall bei einer monomolekularen Dissoziation der betreffenden Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, oder wenn der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auf der Reaktionskoordinate möglichst weit vom Ausgangszustand entfernt ist.

Mit  $-\ln(1-\alpha x) = \frac{\alpha q_0 k_B W}{(1+A_0 F)}$  erhält man, unter der Annahme daß  $b_H \simeq b_D$  und  $\alpha_H \simeq \alpha_D$  seien, mit  $(W, A_0, F) = \text{const}$ , die für Experimente mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 bzw. 23DMB1 anwendbare Formel (88):

$$[12] \quad i' = \frac{\ln(1 - \alpha x_H)}{(1-f)\ln(1 - \alpha x_H) + f \ln(1 - \alpha x_D)}$$

Den korrigierten Isotopieeffekt erhält man daraus zu:

$$[13] \quad i = \frac{f i'}{1 - i'(1 - f)};$$

$f$  gibt den Deuterierungsgrad in der betrachteten Position an. Für 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 ist  $f = 0,95$ . Da nun beim Arbeiten mit 23DMB1 SV stattfindet, wurde experimentell so vorgegangen, daß deuteriertes und undeuteriertes Olefin abwechselnd gespritzt wurden, und die mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 erzielten Umsätze mit den interpolierten Umsätzen der 23DMB1-Reaktion verrechnet wurden. Eine relativ starke

Streuung der  $i$ -Werte läßt sich beim Arbeiten unter solchen schwierigen SV-Bedingungen nicht vermeiden.

Beim Arbeiten mit  $3\text{-d}_2\text{-}^{44}\text{DMP1}$  bzw.  $^{44}\text{DMP1}$  wurde ebenfalls abwechselnd gespritzt, jedoch hier um eine D-Anreicherung an der Oberfläche zu verhindern. Die Pulsgrößen wurden variiert und auf diese Weise wurden  $1/(-\ln(1-\alpha x)) // P$ -Geraden erhalten, aus denen in bekannter Weise  $(q_0 k)^{\text{rel}}$ - und  $b^{\text{rel}}$ -Werte erhalten wurden.

Der Isotopieeffekt  $i'$  ist dann (88):

$$[14] \quad i' = \frac{(q_0 k)_H^{\text{rel}}}{(1-f)(q_0 k)_H^{\text{rel}} + f(q_0 k)_D^{\text{rel}}}$$

Für  $3\text{-d}_2\text{-}^{44}\text{DMP1}$  ist  $f = 0,98$ .

## 2.3. Substanzen

### 2.3.1. Präparate

#### 2.3.1.1. $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aluminiumisopropylat wird durch langsames Eintragen in destilliertes Wasser unter Rühren an Luft bei RT hydrolysiert. Das so erhaltene Aluminiumhydroxid (Bayerit) wird mehrmals mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen, abfiltriert, und an Luft getrocknet; sodann in einem auf  $700^\circ\text{C}$  vorgeheizten Simon-Müller-Ofen an Luft schnell auf  $700^\circ\text{C}$  aufgeheizt und über Nacht auf  $700^\circ\text{C}$  belassen. Hierbei verliert das Hydroxid bzw. Oxid Wasser. Danach wird an Luft abgekühlt, hierbei findet Rehydroxylierung und Wasseradsorption statt. Findet das Aufheizen zu langsam statt, bilden sich auch beträchtliche Mengen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (aus intermediärem Boehmit) (39,40). Das Oxid wird bei 100 atm. gepreßt und gesiebt. Die Korngrößenfraktion von 0,2-0,3mm wird als Katalysator verwendet. Die BET-Oberfläche beträgt  $160\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Eine Testreaktion mit  $^{23}\text{DMB1}$  und unterschiedlichen Korngrößen (0,1-0,2 und 0,4 bis 0,5mm) bei  $80^\circ\text{C}$  erbrachte innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Umsätze.

Transport - phänomene beeinflussen also nicht die Reaktionsgeschwindigkeit.

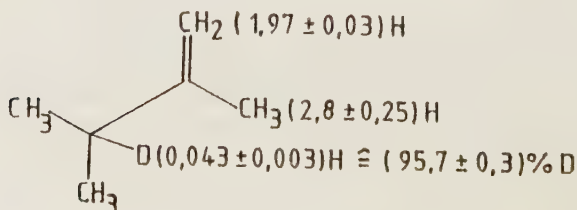


Nadel bis in die Flüssigkeit reicht, wurde mittels eines automatischen Vorschubs 3,35g (160mMol) schweres Wasser bei 0°C unter intensivem Rühren mit einem Magnetrührer über etwa 4 Stunden in die Mischung gedrückt. Gegen Ende der Reaktion tritt ein gewisser Überdruck ( $\leq 1$  atm) auf. Man entfernt die Nadel samt Spritze aus dem Injektions-Gummikorken (also ohne das Reaktionsgefäß zu öffnen), läßt auf RT erwärmen und rührt noch 16 Stunden. Der Korken muß dabei gut gegen Überdruck gesichert sein. Danach wird unter intensivem Rühren auf Eiswasser gegossen, 2 Stunden intensiv gerührt, die Hauptmenge der wässrigen Phase abgetrennt, die organische Phase in wenig Äther aufgenommen, 2mal mit Wasser gewaschen, sodann mit Calciumchlorid und Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird über eine Kolonne abdestilliert, und das rohe Chlorhexan ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

b) 3-Deuterio-2,3-dimethyl-1-buten-d<sub>1</sub>

Das rohe Chlorhexan aus dem vorangegangenen Schritt wird bei 85°C in eine Lösung von 11,4g Kalium (290mMol) in 62 ml Triäthylcarbinol (entsprechend einer 4-n-Lösung von KOEt<sub>3</sub> in HOEt<sub>3</sub>) getropft und das Hexen im Zuge des Entstehens bei 90°C abdestilliert. Nach 6 Stunden Reaktionsdauer wird langsam bis auf 150°C erhitzt und übergehendes restliches Hexen abdestilliert. Das Hexendestillat wird mit etwa 3 ml 2,6-Lutidin versetzt und über einer Mikrokolonne (70 theoretische Böden) langsam rektifiziert. Badtemperatur: 73 - 190°C; Kolonnenkopftemperatur: 51,2 bis 51,6°C; Ausbeute 6g (49% d.Th. bezogen auf 2,3-DMB2); Reinheit: 99% (GG).

Die quantitative NMR Analyse zeigte folgende Protonenanteile in den einzelnen Positionen:



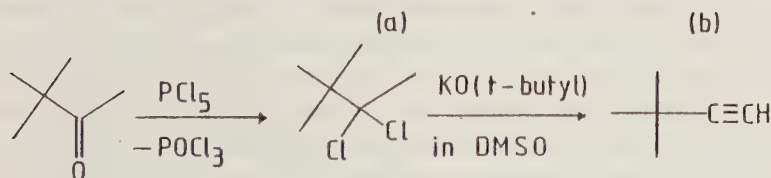
Der Deuterierungsgrad der Methylgruppen der iso-Propylgruppe konnte wegen Überlagerung mit dem Signal des Standards Anisol nicht bestimmt werden. Die MS-Analyse ergibt folgende Anteile an einzelnen Deuterierungsstufen. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung[15]. Die angegebenen Fehlergrenzen geben die Bereichsgrenzen nach Gleichung[15] wieder:

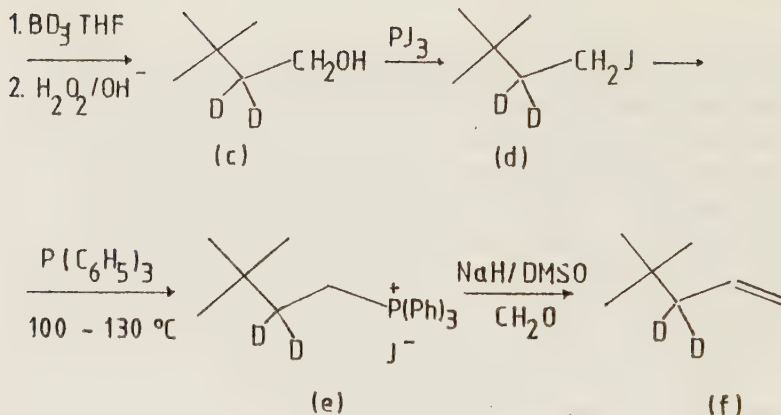
|         |                      |
|---------|----------------------|
| $d_0$ : | $(4,8 \pm 1,9)\%$    |
| $d_1$ : | $(90 \pm 1,8)\%$     |
| $d_2$ : | $(4,05 \pm 0,06)\%$  |
| $d_3$ : | $(1,18 \pm 0,025)\%$ |
| $d_4$ : | $(0,09 \quad )\%$    |

Die Ergebnisse der MS-Analyse können mit denen der NMR-Analyse nur in Übereinstimmung gebracht werden, wenn ein D-Atom je mehrfach deuteriertem Molekül die allylische Position besetzt, so daß sich nach MS-Analyse der Deuterierungsgrad in allylischer Position zu  $(95,25 \pm 1,9)\%$  ergibt; d.h. die MS-Ergebnisse stimmen etwas oberhalb des errechneten Mittelwertes mit dem Ergebnis der NMR-Analyse überein. Dies Beispiel zeigt, daß die Bereichsgrenzen nach Gleichung[15] ausreichend weit gelegt sind (s. S.: 59).

### 2.3.1.3. 3-d<sub>2</sub>-44DMP1

Die Darstellung erfolgte gemäß dem Schema:





a) Die Darstellung erfolgte nach (74).

Zu 171g  $\text{PCl}_5$  (822 mMol) wurden bei  $-15^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$  82,2g (822 mMol) 2,2-Dimethyl-butanon langsam unter Rühren zuge-  
tropft. Nach der Zugabe wurde noch bei  $+10^\circ\text{C}$  3,5 Stunden  
gerührt, dabei erfolgte ständige leichte  $\text{HCl}$ -Entwicklung.  
Die klare, hellbraune Lösung wurde auf etwa 1 kg Eiswür-  
fel unter Rühren gegossen. Die Hydrolyse kann sehr heftig  
werden, wenn die Temperatur ansteigt; das bedeutet Ausbeute-  
verminderung, da das Dichlorid einen relativ hohen Dampf-  
druck besitzt. Der entstandene Kristallbrei wird abge-  
saugt und mit Wasser mehrmals nachgewaschen. Langes Luft-  
durchsaugen sollte ebenfalls des hohen Dampfdruckes we-  
gen vermieden werden. Das Rohprodukt (60%ige Ausbeute)  
wurde im Exsikkator über Molekularsieb (nur kurz ein  
schwaches Vakuum anlegen) über einige Tage getrocknet.  
Etwa 2g wurden zur näheren Charakterisierung aus wenig  
Methanol umkristallisiert. Das NMR-Spektrum in Aceton-  
 $\text{d}_6$  (TMS als interner Standard) zeigt zwei nicht aufge-  
spaltene Signale bei  $\delta_1 = 1,25 \text{ ppm}$  und  $\delta_2 = 2,17 \text{ ppm}$ ,  
im Verhältnis 3 : 1.

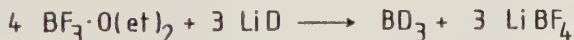
b) Die Darstellung erfolgte ebenfalls nach (74).

76g des rohen 2,2-Dichlor-3,3-dimethyl-butans (490 mMol),  
suspendiert in etwa 100 ml DMSO ( $30-40^\circ\text{C}$ ), wurde schub-

weise durch einen weiten Tropftrichter in eine Lösung von 110g Kalium-tert.-butanolat (980 mMol), gelöst in 100 ml DMSO, so schnell zugegeben, daß eine Temperatur von etwa 40 - 50°C (innen) gehalten wird. Der Kolben wurde dabei außen mit Eiswasser gekühlt, ein aufgesetzter Rückflußkühler mit etwa 11° C kaltem Kühlwasser. Nach Beendigung der Zugabe wurde langsam bis 80° C (Brückentemperatur) erhitzt und dabei das t-Butyl-acetylen zusammen mit etwas t-Butanol überdestilliert. Fraktionierung an einer Mikrosपालrohrkolonne (Firma FISCHER) ergab ein 98%iges Präparat (GC) in 85%iger Ausbeute. Sdp.: 36°C bei 717 torr. Das <sup>1</sup>H-NMR in CCl<sub>4</sub> (TMS als interner Standard) zeigt zwei nicht aufgespaltene Signale bei δ<sub>1</sub> = 1,21 ppm und δ<sub>2</sub> = 1,9 ppm, im Verhältnis von etwa 9 : 1.

c.)

1.) Darstellung der BD<sub>3</sub>·THF-Lösung (Analog zu (81,73))  
Die Darstellung erfolgte gemäß der Gleichung:

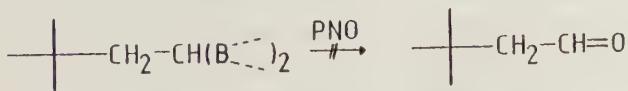


14,3g (1,598 Mol) LiD (98%ig Merck) wurden in etwa 290ml Glycoldimethyläther (Monoglyme) suspendiert. 287 ml (2,13 Mol) einer 45%igen BF<sub>3</sub>-Lösung in Diäthyläther wurden langsam unter Rühren bei -30°C zugetropft. Das entstehende BD<sub>3</sub> wurde in einer kleinen Fritten-Waschflasche, beschickt mit ca. 500 mg LiD in Monoglyme, gewaschen. So von Säurespuren und mitgerissenem BF<sub>3</sub> befreit, wurde es in 214 ml trockenes, über LiAlH<sub>4</sub> destilliertes Tetrahydrofuran bei -75°C durch eine Tauchfritte geleitet. Die ganze Apparatur war vorher im Stickstoffstrom mit einem Föhn ausgeheizt worden. Besonders muß man auf absolut trockene Fritten achten, da geringste Feuchtigkeitsspuren zur Verstopfung durch Abscheiden von Borsäure führen. Das sich entwickelnde BD<sub>3</sub> wurde mit Hilfe eines sehr langsamen Stickstoffstromes (ca. 10ml/min) übergespült. Ein Zurücksteigen der Lösungsmittel

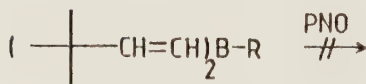
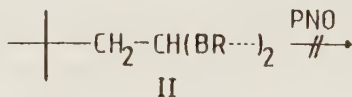
in den Waschflaschen muß vermieden werden, eventuell durch kurzzeitiges Erhöhen des Stickstoffstromes. Der Ausgang der Apparatur mündete in eine Waschflasche, beschickt mit Aceton, um überschüssiges  $\text{BD}_3$  zu vernichten, gefolgt von einem Quecksilbersperrventil, welches die Kontrolle des Stickstoffstromes erlaubte und das Eindringen von Luft verhinderte. Die Zugabe der  $\text{BF}_3$ -Lösung muß gut kontrolliert erfolgen, da die  $\text{BD}_3$ -Entwicklung gelegentlich schubweise erfolgt. Die letzten LiD-Brocken benötigten einige Stunden um vollständig abzureagieren, sie sollten daher vorher möglichst gut unter Inertgas pulverisiert werden. Die letzten Reste  $\text{BD}_3$  wurden aus der Monoglyme-Lösung durch Erhitzen auf etwa  $40^\circ\text{C}$  ausgetrieben. Mit einer 1ml Pipette (im Stickstoffstrom in der Bunsenflamme ausglühen und erkalten lassen) wurde 1ml der  $\text{BD}_3$ -THF-Lösung entnommen und in einer Glycerin-Wasser-Lösung (1:1) zersetzt. Das Volumen des sich entwickelnden Wasserstoffs wurde bestimmt und nach dem herrschenden Luftdruck- und Wasserdampfdruck korrigiert. Die Ausbeute an  $\text{BD}_3$  ergab sich daraus zu 80% ( $7,16\text{g} = 426\text{ mMol}$ ).

2.) Die Umsetzung des Acetylens erfolgte analog zu (73).  $78,6\text{ml}$  ( $52,43\text{ g} = 639,4\text{ mMol}$ ) t-Butyl-acetylen wurden unter Rühren und schwachem Stickstoffstrom durch die Tauchfritte bei  $-20^\circ\text{C}$  mit einer Spritze langsam in die  $\text{BD}_3$ -THF-Lösung gegeben. Die Lösung färbte sich langsam orange. Dies ist die Farbe der polymeren Bororganyle. Danach läßt man auf RT erwärmen und rührt noch  $1/2$  Stunde bei RT unter  $\text{N}_2$ . Die Hydrolyse wurde mit  $180\text{ ml}$  3. N-Natronlauge bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren mit einem leistungsfähigen Magnetrührer durchgeführt. Darauf wurde 1 Stunde bei  $41,5^\circ\text{C}$  gerührt. Oxidiert wurde mit  $168\text{ ml}$  30%iger Wasserstoffperoxidlösung zwischen  $42$  und  $56,5^\circ\text{C}$ , nachdem ein wirksamer Rückflußkühler aufgesetzt war. Im Eisbad wurde auf  $+ 15^\circ\text{C}$  abge-

kühlt, die THF-Phase im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Hierbei fällt eine dritte, zähschleimige Phase an, die evtl. den Scheidetrichter verstopfen kann. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst über Nacht über ca. 20g  $\text{MgSO}_4$ , sodann 24 Stunden über Molekularsieb 4A (ca. 20g) getrocknet. Bei der Destillation über der Mikrosplaltrohrkolonne erhält man einen Vorlauf bis  $131^\circ\text{C}$  Kolonnenkopftemperatur, bestehend aus Äther, THF, Wasser und wenig 3,3-Dimethyl-1-butanol. Im Wasserstrahlvakuum ging der Alkohol bei einer Badtemperatur von  $123^\circ\text{C}$  zwischen  $60$  und  $68,7^\circ\text{C}$  über. Die isolierte wasserfreie Substanz wurde in einer Ausbeute von 33,5g (51% d.Th.) gewonnen. Der Reinheitsgrad beträgt 98-99% (GC-Analyse an Chromosorb 102, temperaturprogrammiert). Nach der quantitativen NMR-Analyse in  $\text{CCl}_4$  (TMS als interner Standard) beträgt der Deuterierungsgrad ( $98 \pm 2\%$ ). Die drei Signale liegen bei  $\delta_1 = 0,9$  ppm,  $\delta_2 = 3,58$  ppm und  $\delta_3 = 4,34$  ppm, im erwarteten Verhältnis und nicht aufgespalten. Es wurden auch einige Versuche unternommen, die intermediär anfallenden orange-farbig polymeren Bororganyle (I) (73) in situ mit Pyridin-N-Oxid (wasserfreies Trimethylaminoxid stand nicht zur Verfügung) zum Aldehyd zu oxidieren, wie es nach KÜSTER et al. (72) möglich sein sollte. Vom Aldehyd wäre es dann nur noch eine Stufe (WITTIG-Reaktion) bis zum gewünschten Olefin. Die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung (73) wurde nicht versucht, da im alkalischen Medium die Selbstkondensation des Aldehyds zu befürchten ist. Pyridin-N-oxid erwies sich jedoch in THF bei  $70^\circ\text{C}$  als zu wenig reaktiv:



Auch mit Thexylboran (2,3-Dimethyl-but-2-yl-boran) in THF als Hydroborierungsmittels ließen sich weder die Bororganyle II (73) noch die Alkenylborane III (75) mit Pyridin-N-oxid in THF zum Aldehyd oxidieren:



(R = - thexyl)

#### d) Alkohol → Jodid

Die Reaktion wurde in einem mit Aluminiumflanschen verschraubbaren Glasdruckgefäß (10 atü geprüft) bestückt mit einem wirksamen Magnetrührfisch unter Verwendung einer Teflondichtung, die zusätzlich noch mit schwerem Teflonfett dünn bestrichen war, durchgeführt. Der Alkohol (33,5g = 322 mMol) wurde vorgelegt, der Rest mit 4,5 ml Pentan (p.A. trocken) nachgespült. Phosphor-trijodid (44,2 g = 107,4 mMol) (MERCK, pro synthese) wurde auf den auf -80°C abgekühlten erstarrten Alkohol unter trockenem N<sub>2</sub>-Strom gegeben, dann das Gefäß verschraubt. Man läßt unter Rühren auf RT erwärmen, wobei ab ca. 0°C eine leichte Wärmetönung beobachtet wird, die man vorsichtshalber durch Eintauchen des Gefäßes in Eiswasser kontrolliert. Anschließend erhitzt man bis auf +70°C, wo eine weitere Wärmetönung erfolgt, die man gegebenenfalls wiederum durch Eintauchen in Eiswasser kontrolliert. Dann wird unter starkem Rühren 1,5 Stunden bei 85 - 90°C (Badtemperatur außen) gehalten, bis keine Wärmetönung mehr beobachtet wird und sich zwei klare Flüssigkeitsphasen gebildet haben. Das Gefäß wird auf -10°C abgekühlt und dann geöffnet. Es entweicht nicht verbräucher Jodwasserstoff. Die obere Phase wird ohne weitere Reinigungsschritte bei 10 torr an einer Mikro-

spaltrohrkolonne rektifiziert (70 theoretische Böden). Bei einer Badtemperatur von 70°C ging das Hexyljodid bei 46 bis 46,5 °C über. Die Vorlage wurde dabei auf -70°C gehalten. Die Ausbeute betrug 61,8g (90% d.Th.). Das Produkt wurde noch einige Tage über Natriumcarbonat aufbewahrt, zur Entfernung von etwa noch gelöstem HJ. Die NMR-Analyse (255 mg in 0,5ml CCl<sub>4</sub>) zeigt ein sauberes, von Umlagerungsprodukten freies Präparat. Die zwei Signale liegen bei:  $\delta_1 = 0,9$  ppm;  $\delta_2 = 3,03$  ppm (schwach verbreitertes bzw. aufgespaltenes Signal), im erwarteten Verhältnis, der allylische Deuterierungsgrad ergab sich zu  $(95 \pm 5)\%$ .

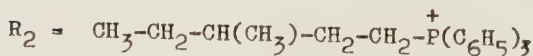
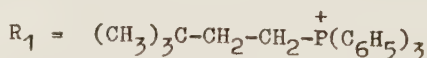
e) Umwandlung des Jodids zum Triphenyl-phosphonium-jodid  
59 g des Hexyljodids (276 mMol) + 88,7 g (326 mMol) Triphenylphosphin + 100ml Toluol (p.A.) wurden in dem zuschraubbaren Flanschgefäß 4 Tage bei 100°C gehalten, das Gefäß abgekühlt, die gebildeten Kristalle des Phosphoniumsalzes abfiltriert und mit etwa 50 ml Toluol ausgewaschen. Ausbeute 51%. Das Filtrat wurde weitere 8 Tage auf 130° C erhitzt, wobei sich weitere 40% an unlöslichem Phosphoniumsalz bildeten. Die Gesamtausbeute betrug 91%. Das NMR-Spektrum des luftgetrockneten Salzes (250mg in 0,6 ml CD<sub>3</sub>OD) zeigte, daß das gewünschte Produkt -ohne weitere Reinigung in über 95%iger Reinheit- erhalten wurde. Die P-C-H-Kopplungskonstante beträgt 14 Hz. Die Signale liegen bei:  $\delta_1 = 0,95$  ppm;  $\delta_2 = 3,43$  ppm;  $\delta_3 = 7,8$  ppm. Der Deuterierungsgrad beträgt  $95\% \pm 5\%$ .

f) WITTIG - Reaktion

Die WITTIG-Reaktion wurde anhand analoger und isomerer undeuterierter Phosphoniumbromide und -jodide optimiert im Hinblick auf Ausbeute und Reinheit des isolierten Endprodukts; zum Einsatz gelangten Ansätze von 20 bis 100 mMol Phosphoniumsalz.

Tabelle 4: Versuche zur Olefindarstellung über die Wittig-Reaktion

| Nr. | Halogenid              | Base        | Lösungsmittel       | CH <sub>2</sub> O | Reinh. | Ausb. |
|-----|------------------------|-------------|---------------------|-------------------|--------|-------|
| 1   | R <sub>1</sub> -Jodid  | Li-bu/Hexan | (bu) <sub>2</sub> O | pol.              | -      | 20%   |
| 2   | R <sub>1</sub> -Bromid | "           | "                   | mon.              | -      | 33%   |
| 3   | "                      | "           | (et) <sub>2</sub> O | "                 | -      | 42%   |
| 4   | "                      | NaH/DMSO    | DMSO                | pol.              | -      | 46%   |
| 5   | R <sub>1</sub> -Jodid  | "           | Monoglyme           | mon.              | ≥ 99%  | 75%   |
| 6   | R <sub>2</sub> -Jodid  | Li-bu/Hexan | THF                 | "                 | 95%    | 91%   |
| 7   | "                      | NaH/DMSO    | "                   | "                 | ≥ 99%  | 77%   |
| 8   | "                      | "           | Monoglyme           | "                 | 90%    | 95%   |



Lithium-butyl/Hexan-Lösung wurde bei tiefen Temperaturen (0 bis -20°C) zur Suspension des Phosphoniumsalzes gegeben. Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Exsikkator getrockneter fein pulverisierter Paraldehyd wurde unter Kühlung (Wärmetönung!) zugegeben, und solange gerührt (gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur (≈ 55°C) (Versuch 1), bis die gelbrote Ylid-Farbe verschwunden war. Monomerer Formaldehyd wurde durch Erhitzen von getrocknetem Paraldehyd dargestellt und im sehr langsamen N<sub>2</sub>-Strom über die Ylid-Lösung unter starkem Rühren und Kühlen (0- -30°C) bis zum Verschwinden der Farbe geleitet. Zur vollständigen Bildung des Triphenylphosphinoxids wurde (Versuch 1 bis 3) bei erhöhter Temperatur (35 bis 55°C), in den anderen Fällen bei RT, über Nacht gerührt. Das Phosphinoxid wurde auf einer Fritte durch Anwendung von Überdruck abfiltriert und noch zweimal nachgewaschen. Das Filtrat wurde gaschromatographisch quantitativ analysiert (TEG-AgNO<sub>3</sub>-Säule (37)), gegebenenfalls temperaturprogrammiert. Erschien die Ausbeute genügend hoch (>70%), so wurde in der üblichen

Weise weiter aufgearbeitet: Wenn möglich, nur durch direkte Destillation an der Mikrospaltröhrkolonne (gegebenenfalls zweimal sehr langsam destillieren), ansonsten mit Wasser ausschütteln, gegebenenfalls unter Ätherzusatz, trocknen über  $\text{CaCl}_2$ , und Destillieren, erforderlichenfalls unter Zusatz eines höhersiedenden Treibmittels, welches auch letzte Reste Olefin aus der Blase zu treiben gestattet (z.B. Chinolin, Dioxan u.ä.). Die Aufarbeitung aus der Monoglymelösung gestaltet sich besonders einfach: Das Olefin kann durch einfaches schnelles Abdestillieren roh gewonnen werden. Das Rohdestillat wird mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt (zur Entfernung von Monoglyme, Formaldehyd u.a.), über einem Brocken  $\text{CaCl}_2$  kurz getrocknet und noch einmal sorgfältig rektifiziert. Die Olefine werden unter Argon, vor Licht geschützt, aufbewahrt. Die MS-Analyse des nach Versuch 5 dargestellten Präparates unter Anwendung von Gleichung [15] ergab folgende Werte:

|         |                     |
|---------|---------------------|
| $d_0$ : | $(0,2 \pm 3,4)\%$   |
| $d_1$ : | $(2,9 \pm 1,8)\%$   |
| $d_2$ : | $(96 \pm 5)\%$      |
| $d_3$ : | $(0,72 \pm 0,04)\%$ |

Die quantitative NMR-Analyse zeigte ein zu  $(98 \pm 2)\%$  in allylischer Stellung zweifach deuteriertes Präparat. Es ergibt sich also auch hier gute Übereinstimmung zwischen NMR-Ergebnis und den durch das Nährungsverfahren (Gleichung [15]) gelieferten Werten.

### 2.3.2. Kommerziell erhältliche Substanzen:

|                 |                           |
|-----------------|---------------------------|
| 2,3-DMB1,       | Fluka, >98%ig             |
| 4,4-DMP1,       | Fluka, >98%ig             |
| Pyridin,        | Merck, p.A.,              |
| $\text{CO}_2$ , | Linde, Agefko, purissimum |
| cis-4,4-DMP2,   | Fluka, >98%ig,            |

D<sub>2</sub>O, Merck, spektroskop.Reinheit, Deuterierungs-  
grad  $\geq 99,9\%$ ,  
Helium, Linde, nachgereinigt,  
H<sub>2</sub>, Linde, nachgereinigt,  
Preß-Luft, Linde, einfache Reinheit,  
AgNO<sub>3</sub>, Merck, p.A.,  
TEG Fluka,  $>98\%$ ig,  
DMS-Chromosorb-W, Beckmann,  
Quarzgranulat, Heräus, Quarzschmelze.

## 2.4. Versuchsdurchführung

### 2.4.1. Versuche mit 23DMB1

Bei Versuchen mit 23DMB1 wurde experimentell wie folgt vorgegangen: 10,2 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in den kleinen Reaktor eingewogen und bei 30 ml He min<sup>-1</sup> über Nacht bei 500°C ausgeheizt. Sollte mit Pyridinvergiftung gearbeitet werden, so wurde bei 80°C mit etwa 50 µl Pyridin überflutet und über Nacht bei einer bestimmten Pyridindesorptionstemperatur bei 30 ml He/min desorbiert. Mit dieser Vorgehensweise erreicht man eine die Zentren sukzessive nach fallender Adsorptionseenthalpie besetzende, die gesamte Katalysatoroberfläche gleichmäßig erfassende Belegung. Die auf diese Weise quantitativ erreichte Belegungsichte wurde unabhängig durch Messung einer Pyridinisobare (Quecksilberdiffusionspumpe; Druck  $\leq 10^{-1}$  torr) an einer Quarzwendel-Adsorptionswaage vom McBAIN-Typ bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung kann mit  $\pm 0,25/1000 \text{ Å}^2$  Pyridinmoleküle angegeben werden; das entspricht etwa  $\pm 12\%$  bis  $\pm 5\%$ . Gespritzt wurden 2 µl 23DMB1, so zügig wie möglich. Der eigentliche Spritzvorgang, nach Durchstoßen des Septums, war in etwa 1/2 Sek. beendet. Die beobachtbare Verdampfungszeit des flüssigen Olefins von der Quarzwand betrug etwa 1 Sek. Beim Arbeiten mit 23DMB1 und 10,2 mg Katalysator erwies sich die Ausfrier-

technik als unnötig, d.h. die Produkte gelangten in für die GC-Trennung noch ausreichend scharfer Peakform in die GC-Säule.  $\text{CO}_2$ -Vergiftungen wurden bei der 23DMB1-Isomerisierung nur bei den MS-Versuchen durchgeführt. Dazu wurde über geglühtes Magnesiumsulfat geleitetes hochreines  $\text{CO}_2$  über die Einspritzstelle mit Hilfe einer Injektionsnadel etwa 2 Minuten lang dem Trägergas Helium bei der jeweiligen Reaktionstemperatur beigemischt. Der erreichte  $\text{CO}_2$ -Partialdruck betrug etwa 150 torr, wie am GC-Manometer abgelesen werden konnte (bei einem Gesamtdruck von 1,8 atm.). Eine bestimmte Zeit nach Beendigung der Einspeisung (1min, bzw. 5 min) wurde sofort weiteres Olefin gespritzt. Eventuell hiervon abweichende experimentelle Besonderheiten sind an entsprechender Stelle im Kapitel 3.1., 3.3. und 3.4. erwähnt.

#### 2.4.2. Versuche mit 44DMP1

Die Reaktivität von 44DMP1 zu 44DMP2 (cis und trans) ist etwa um den Faktor 70 kleiner, als die Reaktivität von 23DMB1 zu 23DMB2 (18), so daß die relativ große Katalysatormasse von  $W = 1,2\text{g}$  (verdünnt mit 5g Quarzgranulat) zum Einsatz gelangte. Das Ausheizen erfolgte über Nacht bei einem He-Fluß von 30 ml/min.

Der Heliumfluß  $F$  betrug während der Reaktion 70ml/min und die Reaktionstemperatur  $T_r$  war  $155^\circ\text{C}$  bzw.  $90^\circ\text{C}$ . Verwendet wurde der große Reaktortyp. Kleinere Katalysatormengen kamen zum Einsatz, wenn ohne Pyridinvorbelegung gearbeitet wurde. Jedoch wurde in jedem Fall darauf geachtet, daß die Länge des Katalysatorbettes 8cm betrug. Bei Pyridinvorbelegung wurde nicht mehr über Nacht, sondern aus Gründen der Zeitersparnis nur 2 h im strömenden Helium desorbiert. Diese Vorgehensweise wurde zur Bestimmung der absorbierten Pyridinmenge an der Mc-BAIN-Waage simuliert.

CO<sub>2</sub> wurde als weiteres Gift, teils mit Pyridin zusammen, verwendet. Zu diesem Zweck wurde der Reaktor aus dem Ofen gezogen und noch im Abkühlen ( $\approx 100 - 120^{\circ}\text{C}$ ) wurde hochreines CO<sub>2</sub> über frisch ausgeheiztem MgSO<sub>4</sub> 2 min in den He-Strom über das Einspritzseptum mittels einer Injektionsnadel eingespeist. Der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im He-Strom erreichte dabei etwa wieder 150 torr, wie am GC-Manometer festgestellt werden konnte. Danach wurde der Reaktor wieder in den Reaktionsofen geschoben und nach Erreichen der ursprünglichen Reaktionstemperatur, was etwa 5 min in Anspruch nahm, wurde sofort weiteres Olefin gespritzt.

## 2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen

### 2.5.1. GC-MS-System

Das Reaktorsystem, samt Ausfrierschleife und GC-Trennsäule, konnte vom Gaschromatographen (FID) abgekoppelt und an eine heizbare WLD-Zelle angeschlossen werden. Der Ausgang der WLD-Zelle wiederum war über einen Separator, der die Hauptmenge des Trägergases Helium abzupumpen gestattete, mit der Ionenquelle eines Massenspektrometers (FINNIGAN, Serie 2000) verbunden. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß und die Auftrennung der Bruchstücke durch ein Quadrupol-Massenfilter, die Registrierung schließlich durch einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) und die Aufzeichnung durch einen schnellen Galvanometerschreiber, der ein Spektrum in einer Sekunde aufzeichnen gestattete. Der die Ausfrierschleife verlassende Peak wurde also in der bei RT betriebenen Trennsäule gaschromatographisch in die Produkte aufgetrennt und in der WLD-Zelle der Umsatz gemessen. Die einzelnen GC-Peaks erreichten dann nacheinander den He-Separator und die Ionenquelle. Im GC-Peak-Maximum (höchster Substanzpartialdruck in der Ionenquelle) wurde in der Regel ein Massenspektrum registriert.

## 2.5.2. Fehlerquellen und -diskussion

### 2.5.2.1. Massendiskriminierung

Ein Teil der Moleküle wird aus dem Separator und der Ionenquelle ständig abgepumpt, wobei stets "molekulare Ausströmung" vorherrscht, d.h. die mittlere freie Weglänge der ausströmenden Moleküle ist groß gegen die Dimensionierung des Austrittsrohres (66). Die Ausströmungsgeschwindigkeit ist hierbei proportional zu  $1/\sqrt{M}$ , so daß die leichteren Moleküle bevorzugt abgepumpt werden. Bei dieser Untersuchung fällt dieser eventuell auftretende Fehler nicht ins Gewicht, da bei Molekulargewichten um etwa 100 die Variationsbreite der anfallenden Molekulargewichte nur einige wenige Masseneinheiten, in den am meisten interessierenden Fällen nur eine Masseneinheit beträgt.

### 2.5.2.2. Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV)

Die Reproduzierbarkeit des SEV wird als "mittelmäßig" angegeben (67). Der Grund ist in der Veränderung der Oberfläche der Konversionsdynode durch Ionenbeschuß und Verunreinigungen zu suchen. Der Verstärkungsfaktor ist außerdem abhängig von der Ionenmasse und ihrer chemischen Natur. Diese Fehler fallen jedoch hier auch kaum ins Gewicht, da der abzuziehende Untergrund bei jedem Spektrum kurz vorher jeweils neu bestimmt wurde und die Auswertung relativ zur Summe der Peaks der zur Auswertung verwendeten "Peakgruppe" erfolgte, also eine Variation des Verstärkungsfaktors die gesamte "Peakgruppe" gleichmäßig beeinflusste und somit die relative Peakhöhen konstant ließ.

### 2.5.2.3. Temperatur der Ionenquelle

Das Zerfallsmuster bei aliphatischen Verbindungen ist von der Temperatur der Ionenquelle abhängig. Die Abhängigkeit

des "Molekülpeaks" ist oft weit größer als die der anderen Peaks (68,69). Das verwendete Gerät erlaubte die Heizung der Ionenquelle. Ein Thermoelement war jedoch nicht eingebaut, so daß der Absolutwert der Temperatur und ihre Konstanz nicht kontrolliert werden konnten. Da jedoch die Heizleistung konstant blieb, kann man eine Konstanz der Temperatur von  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  annehmen. Da die Auswertung relativ erfolgte, dürfte der so gemachte Fehler gering sein.

#### 2.5.2.4. Nichtkonstanz der Peakverhältnisse

##### 2.5.2.4.1. Veränderung der Geräteparameter

Bedingt durch unkontrollierbare Veränderungen im MS-Gerät mußte die optimale Standardempfindlichkeits- und Auflösungseinstellung (Spaltöffnung, Ziehfelder, Ionenenergie, Filter, Elektronenstrom usw.) bezüglich des zur Auswertung gelangenden Massenpeakbereiches täglich neu eingestellt werden. Als Vergleichsstandard diente hierzu eine etwa 1:1-Mischung aus  $3\text{-d}_1\text{-23DMB1}$  und  $23\text{DMB1}$  bzw. aus  $3\text{-d}_2\text{-44DMP1}$  und  $44\text{DMP1}$ . Die Gerätebedingungen konnten an Hand dieser Standardmischungen jeden Tag so eingestellt werden, daß die Untergrund-korrigierten großen Peakverhältnisse der Mutterionen nur um durchschnittlich  $\pm 2\%$  (rel.) variierten (Langzeitvariation). Die Variationsbreite der kleineren Peaks war größer, besonders für sehr kleine Peaks auf relativ großen Untergrundpeaks. Hier mußten Variationsbreiten von bis zu  $\pm 60\%$  (rel.) in Kauf genommen werden, hauptsächlich bedingt durch die "Strichdicke" des Galvanometerschreibers im Peakmaximum und die Unsicherheit der Differenzbildung (Untergrund). Glücklicherweise fallen jedoch diese großen Fehler der sehr kleinen Peaks bei den späteren Deuteriumverteilungsanalysen kaum ins Gewicht.

#### 2.5.2.4.2. Gaschromatographische Antrennung

Es wurde beobachtet, daß im Falle des  $d_n$ -23DMB2-Peaks, über DMS als GC-Trennpfase, eine schwache Anreicherung der schwereren Komponenten an der Peakfront erfolgte. Abb. 7 zeigt einen Peakdurchlauf durch die Ionenquelle. Dargestellt sind die Massen 84 ( $d_0$ ) und 85 ( $d_1$ ). Aus den integralen Intensitäten errechnet sich ein  $d_1$ -Massenanteil von

$$\epsilon = \frac{100 \cdot I(85)}{I(85) + I(84)} = 42,2 \% ,$$

während man im Olefinpartialdruckmaximum in der Ionenquelle ein  $\epsilon$  von 40,8% erhält. D.h. ein im Peakmaximum bestimmtes  $\epsilon$  fällt um ca. 4% (rel.) zu niedrig aus. Da jedoch die integrale Intensitätsmessung mit ungerechtfertigt hohem Aufwand an UV-Schreiberpapier und Auswertzeit verbunden ist (ca. 30 Spektren pro GC-Peak), wurde dieser Fehler in Kauf genommen. Ähnliche Auftrennungen oder Anreicherungen wurden gelegentlich auch bei anderen Substraten und Trennpfasen gefunden. Über DMS reicherten sich mehrfachdeuterierte Dimethyl-cyclopentane gegenüber dem undeuterten in der Peakfront an (82). Eine partielle Auftrennung zwischen Propan- $d_0$  und - $d_8$  wurde ebenfalls erreicht (83). SCHURIG (94) konnte alle 5 Deuterierungsstufen des Äthylens über einer Kapillarsäule trennen. Die hier beobachtete Anreicherung des  $d_1$ -23DMB2 gegenüber dem undeuterten weist auf relativ große Wechselwirkungsunterschiede hin, da 1.) die Säule rel. kurz war (4 m) und 2.) nur ein Deuterium substituiert war und das in einem rel. schweren Molekül (der relative Massenunterschied beträgt nur 1,2%). Es muß sich also um spezifische Wechselwirkungen der Methylgruppen im 23DMB2 mit Dimethylsulfolan handeln. Ein Deuterium in der Allylposition des 23DMB1 zeigt diesen Effekt nicht.

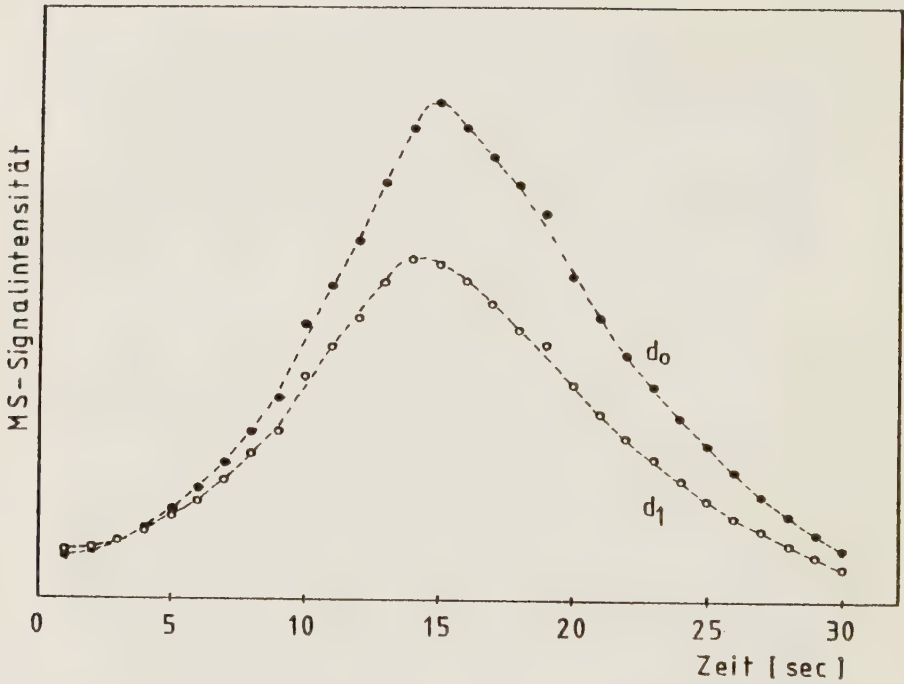


Abb.7: Anreicherung des  $d_1$ -23DMB2 in der Peakfront des  $d_n$ -23DMB2-Peaks über einer DMS -Säule; Säulenlänge 4 m; innerer Durchmesser 3 mm; Trägergas He, 20 ml/min, RT

### 2.5.2.5. Auswertverfahren

Ziel der Auswertung war es, den prozentualen Anteil, den die einzelnen Deuterierungsstufen  $d_n$  ( $n = 0$  bis  $e$ ) am jeweiligen GC-Peak haben, festzustellen. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die relative Signalintensität  $I_n$  einer Deuterierungsstufe  $d_n$  proportional ihrem Molenbruch

$$x_n = p_n / \sum_{j=0}^e p_j$$

in der Ionenquelle ist. Diese Voraussetzung ist durch die Arbeitsweise des SEV in diesem praktischen Anwendungsfall gegeben (siehe Kap. 2.5.2.2. ); jedoch sind die Ionisierungswahrscheinlichkeiten chemisch gleichartiger Moleküle durch Elektronenstoß von ihrem Deuterierungsgrad abhängig. Diese Abhängigkeit macht sich deutlich bemerkbar, vergleicht man undeuterierte und perdeuterierte Moleküle miteinander (70). BENZ fand beim perdeuterierten Cyclohexan eine Empfindlichkeit der Molekülgruppe, die um 9% von der des undeuterierten abweicht; beim perdeuterierten Dioxan sind es 3,5% (71). Methan- $d_4$  liefert ein um 20% stärkeres Molekülsignal als Methan- $d_0$  (83). BENZ (67,S.289) schreibt: "Bei größeren Molekülen, bei denen nur wenige H-Atome gegen D ausgetauscht sind, sollten sich praktisch gleiche Empfindlichkeiten ergeben. Die bislang stillschweigend gemachte Annahme gleicher Empfindlichkeit für isotonen-substituierte Verbindungen ist also mit hinreichender Genauigkeit erfüllt, sofern nicht perdeuterierte Verbindungen vorliegen." Diese Voraussetzungen waren bei diesen MS-Untersuchungen erfüllt. In den weitaus meisten Fällen bestand das zu analysierende Gemisch im wesentlichen aus  $d_0$  bis  $d_3$ -Molekülen. Höhere Deuterierungsstufen kamen nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor. Zur Auswertung der Versuche wurde bei Arbeiten mit 3- $d_1$ -23DMB1 die Molekülpeakgruppe herangezogen. Beim 3- $d_2$ -44DMP1 jedoch erwies sich die Molekülpeakgruppe ( $C_7$ -Gruppe) als zu intensitätsschwach für eine Auswertung beim

üblichen Ionisierungspotential von 70 eV (nur ca. 0,15% der gebildeten Ionen). Es wurde daher sowohl für das 1-, als auch für das 2-Olefin die intensivere  $C_6$ -Gruppe herangezogen, die die gleiche Zusammensetzung bezüglich der Deuterierungsstufen  $d_n$  aufwies wie die Molekülpeak-gruppe, wie verschiedentlich in einigen mit besonders großen Pulsen durchgeführten MS-Versuchen (über  $Al_2O_3$  zur Erzeugung eines Deuterierungsstufengemisches) und mit dem präparierten 3- $d_2$ -44DMP1 (ohne  $Al_2O_3$ ) festgestellt wurde. Diese Technik des Ausweichens auf die nächst tiefere Gruppe wird gelegentlich angewendet (83), wenn der Molekülpeak nicht beobachtet wird, oder zu klein ausfällt. Wie die Ergebnisse mit den oben erwähnten  $d_n$ -Olefin-Gemischen zeigten, ist also zu vermuten, daß die vom Molekülion abgespaltene  $C_1$ -Gruppe eine Methylgruppe aus dem t-butyl-Rest ist:



Dies würde der bekannten "Allylsplaltung (F3)" (BENZ) von Olefinen entsprechen. Da das 2-Olefin ähnlich intensive  $C_6$ -Bruchstücke bildet, kann eine der Fragmentierung F3 vorangehende 1-2-Isomerisierung des angeregten 1-Olefin-molekülions vermutet werden. Die Position der Deuterierung in Olefinen ist mit MS-Untersuchungen dieser Art gewöhnlich nicht feststellbar (67,S.116); z.B. trägt der intensive Allylpeak des 3- $d_2$ -44DMP1 nur noch wenige Prozent des ursprünglichen Deuteriums. Ein kleiner Teil ist in der t-Butyl-Gruppe (ein ebenfalls sehr intensiver Peak) zu finden. Der große fehlende Rest dürfte auf die vielen anderen unspezifischen Bruchstücke verteilt sein. Das deutet darauf hin, daß vor der Bildung kleinerer Bruchstücke eine mehr oder weniger statistische Verteilung des Deuteriums über das Molekül stattfindet. Dieser Vorgang ist bekannt unter dem Ausdruck "scrambling" (67,S.116). Dieses "scrambling" scheint sich jedoch vor

der Abspaltung der Methylgruppe aus dem t-butyl-Rest noch nicht bis auf die t-butyl-Gruppe ausgedehnt zu haben, was ein Vergleich des Deuteriumgehaltes der  $C_7$ - mit der  $C_6$ -Gruppe zeigte. Zur Auswertung wurde also nur die eine  $C_6$ -Fragmentgruppe herangezogen. Zunächst wurde der jeweils kurz vor der Aufnahme eines Spektrums aufgenommene Untergrund abgezogen, sodann die  $^{13}C$ -Korrektur durchgeführt. Hierzu sucht man den Peak kleinster Massenzahl innerhalb der Gruppe und zieht den  $^{13}C_1$ -Prozentsatz dieses Peaks vom nächst höheren ( $^{13}C_1$ -Korrektur) und den kleineren  $^{13}C_2$ -Prozentsatz ( $^{13}C_2$ -Korrektur) vom übernächsten höheren Peak (usw.) ab. Der so korrigierte nächsthöhere Peak dient als Grundlage für die Korrektur des 3. Peaks usw. durch die gesamte Gruppe. Im allgemeinen wurde nur eine einfache  $^{13}C_1$ -Korrektur durchgeführt. Nur bei sehr großen Peaks, die neben vergleichsweise sehr kleinen Peaks standen, wurde die  $^{13}C_2$ -Korrektur notwendig. Die Prozentsätze für die Korrekturen erhält man aus der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines  $^{13}C$  in einem  $C_1$ -Molekül (= 1,12%) multipliziert mit der Anzahl der C-Atome des betrachteten Bruchstücks (hier also = 6). Für die  $^{13}C_1$ -Korrektur erhält man so 6,7% und für die  $^{13}C_2$ -Korrektur  $(0,0112)^2 \cdot 6 = 0,08\%$  der Intensität des  $^{13}C$ -freien Mutterpeaks. Die so erhaltenen rel. Peakintensitäten  $I_n$  (rel. zur Summe der Peakintensitäten der untersuchten Bruchstückgruppe, hier der  $C_6$ -Gruppe) sollten nach dieser Korrektur den Partialdrücken  $p_n$  der einzelnen Deuterierungsstufen  $d_n$  proportional sein. Leider spalten jedoch jede dieser Deuterierungsstufen  $d_n$  (n von 0 bis e) in bestimmtem Maße 1,2,3...k Wasserstoffatome ab, so daß die erhaltenen Wasserstoffabspaltungsstufen ( $d_n$ -j H-m D) die massengleichen anderen  $d_n$ -Ionen überlagern (j läuft hier von 0 bis k-m und m von 0 bis k-j, wobei j + m maximal k werden kann. k ist die Anzahl der Wasserstoffatome (H und D) des untersuchten Ionentyps,

hier also 11 für  $C_6H_{11}^+$ ). Um diese Abspaltungsstufen exakt zu berechnen, würde man von jeder im katalytischen Versuch entstehenden Deuterierungsstufe ein Eichspektrum benötigen. Das ist selbstverständlich unmöglich, schon weil man die Position der D-Atome der im Experiment erhaltenen  $d_n$ -Moleküle bestenfalls vermuten kann, im Grunde jedoch nicht kennt. Der präparative Aufwand zur Herstellung all dieser  $d_n$ -Substanzen ist ebenfalls nicht zu vertreten. Einfache Überlegungen führten jedoch dazu, daß gewisse Bereiche angegeben werden konnten, innerhalb derer sich die tatsächlichen prozentualen Anteile ( $D_0$  bis  $D_e$ ) der einzelnen  $d_0$ -bis  $d_e$ -Moleküle befinden. Ein deuteriertes Molekül oder Molekülbruchstück  $d_n$  kann, wie das Experiment beim hohen Ionisierungspotential von 70 eV zeigt, Wasserstoff (und also auch Deuterium) abspalten. Es belegt danach zusätzlich noch Peaks, die um die entsprechenden Massenzahlen verringert sind. (Abb. 8). Diese Protonenabspaltungsstufen ( $d_n - j \text{ H} - m \text{ D}$ ) tragen aber alle zur zu bestimmenden Konzentration  $p_n$  in der Ionenquelle bei und sollten demnach auch bestimmt werden. Zusätzlich geht von jedem deuterierten Molekül  $d_n$  ( $n$  von 0 bis e) ein solcher "Abspaltungsbaum" (Abb. 8) aus, und die Lösung der Konzentrationsbestimmung erscheint außerordentlich kompliziert. Im Experiment wurden noch bis herunter zu  $C_6H_3^-$  bzw.  $C_6HD$ -Bruchstücke beobachtet. Die dennoch zu einer befriedigenden Lösung führenden Überlegungen und Vereinfachungen sind nun folgende:

1.) Der Wasserstoffabspaltungsgrad ( $H + D$ ) wird niemals größer sein als der beim undeuterierten Molekül beobachtete:

$$\frac{(H_X - 1H)}{H_X} \geq \frac{(D_n - 1H) + (D_n - 1D)}{D_n},$$

(für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms)

$$\frac{(H_X - 2H)}{H_X} \geq \frac{(D_n - 2H) + (D_n - 1H1D) + (D_n - 2D)}{D_n}, \dots\dots u.s.w.$$

(für die Abspaltung zweier H-Atome)

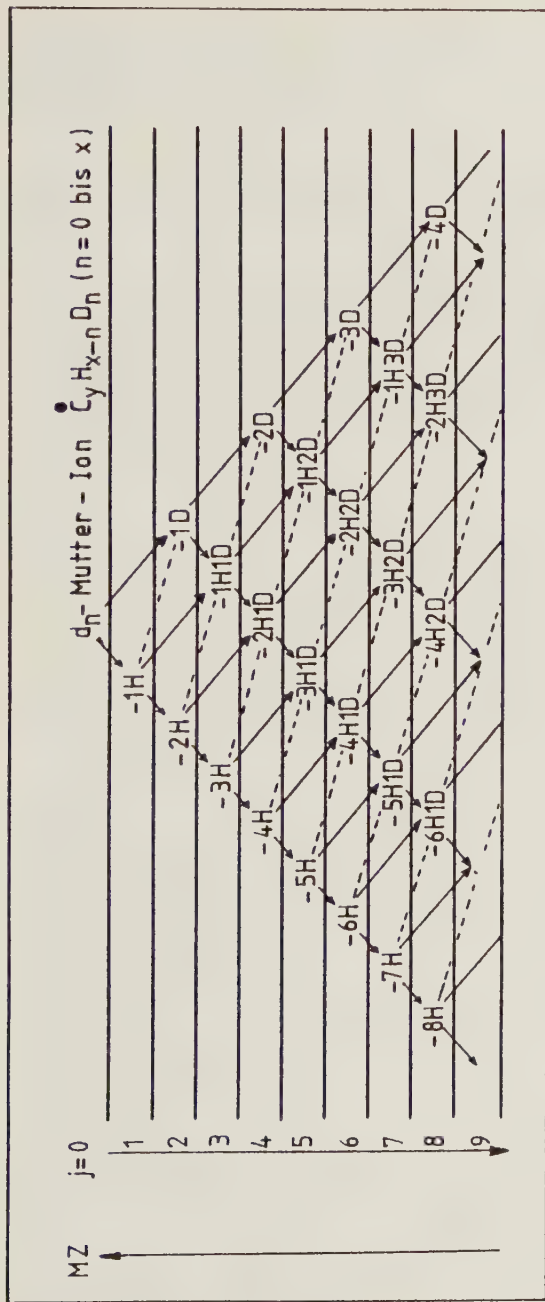


Abb. 8: Ausschnitt aus den prinzipiellen H-u.D-Abspaltungsmöglichkeiten eines  $C_yH_{x-n}D_n$  - Mutterions, geordnet nach den belegten Massen (MZ)

( $H_x - zH$ ) bedeutet hier die relative Konzentration (bzw. Peakintensität) eines Ions, welches aus dem  $C_y H_x$ -Mutterion durch Abspaltung von  $z$  ( $z = 1$  bis  $x$ ) Wasserstoffatomen entstanden ist. Analog bedeutet der Ausdruck ( $D_n - zHz'D$ ) die relative Konzentration (bzw. Peakintensität) eines Ions, welches aus dem  $C_y H_{x-n} D_n$ -Mutterion durch Abspaltung von  $z$  ( $z = 1$  bis  $x-n$ ) Wasserstoffatomen und  $z'$  ( $z' = 1$  bis  $n$ ) Deuteriumatomen entstanden ist.  $H_x$  bzw.  $D_n$  symbolisieren die relative Intensität des deuteriumfreien Mutterions  $C_y H_x$  bzw. des deuteriumhaltigen  $C_y H_{x-n} D_n$ . Im ungünstigsten Fall ergibt sich der relative Beitrag, den eine  $j$ . Abspaltungsstufe eines  $d_n$ -Moleküls zu einer Intensität  $I_{n-j}$  liefert zu:

$$\left( \frac{D_{n-j}}{D_n} \right) = \sum_{i=1/2j}^j \frac{H_{x-i}}{H_x} \quad (\text{für } j=0,2,4,\dots),$$

$$\left( \frac{D_{n-j}}{D_n} \right) = \sum_{i=1/2j+1/2}^j \frac{H_{x-i}}{H_x} \quad (\text{für } j=1,3,5,\dots).$$

( $D_{n-j}$ ) bedeutet hier die relative Intensität eines Bruchstücks, welches aus einem  $C_y H_{x-n} D_n$ -Mutterion durch Abspaltung von  $j$  Masseeinheiten (in Form von  $H$  u/o  $D$ ) entstanden ist. Diese "Maximalformeln" ergeben sich aus dem Umstand, daß die Protonenabspaltungsgrade von  $d_n$ -Molekülen unbekannt sind, und jeder Summand im Extremfall die volle Größe, wie sie aus den undeutierten Molekülen bekannt ist, erreichen kann (Abb. 8). Der andere mögliche Extremfall ist der, daß die Summen Null werden. Die in einem Peak die Intensität des reinen Mutterions  $D_n$  überlagernden Intensitäten der Wasserstoffabspaltungsstufen der schwereren Mutterionen  $D_{n+j}$  müssen nun von der gemessenen Gesamtintensität  $I_n$  abgezogen werden, um die gesuchte Intensität eines Mutterions  $D_n$  zu bekommen. Der "Bereich" für  $D_n$  ergibt sich dann zu:

$$I_n \geq D_n \geq I_n - \sum_{j=1}^{e-n} \left( D_{n+j} \sum_{\substack{i=1/2j \text{ (für gerade } j) \\ i=1/2j+1/2 \text{ (für ungerade } j)}}^j \frac{H_{x-i}}{H_x} \right)$$

bzw. zu:

$$[15] \quad I_n \geq D_n \geq I_n - \frac{1}{H_x} \sum_{j=1}^{e-n} \sum_{\substack{i=1/2j \text{ (für gerade } j) \\ i=1/2j+1/2 \text{ (für ungerade } j)}}^j D_{n+j} H_{x-i}$$

$I_n$  ist die gemessene relative Intensität des Peaks, in dem die relative Intensität  $D_n$  eines Mutterions  $d_n$  enthalten ist.

$D_{n+j}$  ist die relative Intensität eines um  $j$  Masseeinheiten schwereren Mutterions, enthalten in den entsprechenden  $I_{n+j}$ -Intensitäten.

$\frac{H_{x-i}}{H_x}$  sind die einzelnen Wasserstoffabsaltungsgrade der einzelnen Wasserstoffabsaltungsstufen des undeuterierten Olefins im Eichspektrum der betrachteten  $C_yH_x$ -Gruppe  $e$  ist der höchste überhaupt beobachtete Deuterierungsgrad.

Nach der  $^{13}C$ -Korrektur ist der Peak  $I_e$  "rein", d.h.

nicht von Wasserstoffabsaltungsprodukten überlagert.

$n$  ist der Deuterierungsgrad des Mutterions  $d_n$  und läuft von 0 bis  $e$ .

Das System [15] stellt ein "lineares Ungleichungssystem e.-Grades" dar; man erhält bei der Berechnung eines prozentualen Anteils  $D_n$  zwei Werte, der "wahre"  $D_n$ -Wert liegt zwischen diesen zwei Extremen:  $D_n^{\max} > D_n \geq D_n^{\min}$ . Einen beliebigen "Minimal-Wert"  $D_a^{\min}$  erhält man, in dem die zuvor ermittelten "Maximal-Werte"  $D_{a+1}^{\max} = I_{a+1}$ ,  $D_{a+2}^{\max} = I_{a+2}$ , ...,  $D_e^{\max} = I_e$  in die rechte Seite der Ungleichung [15] eingesetzt werden:

$$D_a^{\min} = I_a - \frac{1}{H_x} \sum_{j=1}^{e-a} \sum_{\substack{i=1/2j \text{ (} j \text{ gerade)} \\ i=1/2j+1/2 \text{ (} j \text{ ungerade)}}}^j D_{a+j}^{\max} H_{x-i}$$

Der "Maximal-Wert"  $D_a^{\max}$  ist identisch mit der gemessenen Intensität  $I_a$ . Die zweite wichtige Überlegung bzw. Vereinfachung ist folgende:

2.) Die so ermittelten relativen Intensitäten  $D_n$  sind ausreichend genau proportional den eigentlich interessierenden Molenbrüchen  $x_n$  in der Ionenquelle und zwar alle mit gleichem Proportionalitätsfaktor, wenn man Isotopeneffekte der Wasserstoffabspaltungsvorgänge vernachlässigt. Im Rahmen dieser Untersuchung kann man dies sicher tun; z.B. wurde gefunden, daß das  $3-d_2-44DMP1$ -Präparat etwa 2% ( $\pm 1\%$ ) weniger Wasserstoffabspaltungsprodukte in der Ionenquelle bildet, als das undeuterte Olefin. Bei einer Gesamtmenge von nur 16% Abspaltungsstufen für das undeuterte Olefin bedeutet dies einen deutlichen Isotopeneffekt. Jedoch auch relativ größere Isotopeneffekte der Wasserstoffabspaltung beeinflussen die Ergebnisse der "Gemischanalyse über die Mutterionen" nur sehr wenig, da diese hier etwa 85% der Summe  $\sum_{k=0}^k D_n - k$  ausmachen und dann relativ zu den Intensitäten der anderen Mutterionen zu Molenbrüchen verrechnet werden.

Gleichung[15] ist umso brauchbarer, je weniger Wasserstoffabspaltungsprodukte insgesamt gebildet werden, im allgemeinen also bei möglichst niedriger Ionisierungsenergie, oder bei Anwendung schonender Ionisierungsverfahren, und je geringer der Isotopeneffekt der Wasserstoffabspaltung ist. In den in dieser Arbeit analysierten Fällen war der durch Gleichung[15] angegebene Bereich meist kleiner als der Steuerungsbereich des Meßverfahrens (siehe Kap. 3.2.4). Das lag zum größten Teil daran, daß nur etwa 15% Wasserstoffabspaltungsprodukte insgesamt gebildet wurden. Die MS-Analysen der  $3-d_1-23DMB1$ - und  $3-d_2-44DMP1$ -Präparate sind Fälle, die noch relativ ungünstig liegen (siehe dazu die MS-Analyse unter 2.3.1.2. und 2.3.1.3.). Im allgemeinen werden wesentlich geringere Fehlerbreiten nach Gleichung[15] erhalten. Einige repräsentative Beispiele, erhalten mit 70 eV Ionisierungspotential, sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 5: Einige typische und repräsentative Analyse-  
ergebnisse von  $d_n$ -Olefinmischungen nach Gleichung[15] in  
Mol %

|        | $d_0$            | $d_1$           | $d_2$            | $d_3$           |
|--------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 44DMP2 | $3.3 \pm 1.4$    | $50.0 \pm 0.5$  | $44.7 \pm 0.8$   | $1.9 \pm 0.04$  |
|        | $13.6 \pm 0.8$   | $36.9 \pm 0.1$  | $32.0 \pm 0.4$   | $14.6 \pm 0.2$  |
| 23DMB2 | $56.5 \pm 0.3$   | $37.7 \pm 0.3$  | $4.7 \pm 0.07$   | $0.89 \pm 0.01$ |
| 44DMP1 | $0.3 \pm 0.1$    | $2.7 \pm 0.06$  | $95.1 \pm 0.3$   | $1.7 \pm 0.03$  |
| 23DMB1 | $-0.1 \pm 0.3$   | $88.4 \pm 0.3$  | $9.42 \pm 0.01$  | $1.94 \pm 0.00$ |
|        | $0.5 \pm 0.3$    | $85.8 \pm 0.3$  | $11.1 \pm 0.02$  | $2.26 \pm 0.01$ |
|        | $96.45 \pm 0.01$ | $3.62 \pm 0.01$ | $-0.07 \pm 0.00$ | -               |

Die "Form" des untersuchten Spektrums beeinflusst ebenfalls die "Güte" der Ergebnisse: Die Lösungen werden umso schlechter, je größer die Anteilsunterschiede benachbarter Peaks sind (z.B.  $d_0$ - und  $d_1$ -Gehalt in den Präparaten). Welche Massen durch die H-Abspaltungsstufen belegt werden, beeinflusst im Einzelfall ebenfalls entscheidend die "Güte" der Lösung. Ob die Näherung[15] angewandt werden kann, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

### 2.5.3. Reaktor- und Geräteparameter

#### 2.5.3.1. Arbeiten mit 3- $d_1$ -23DMB1

Die Ionenquellentemperatur wurde so niedrig wie möglich gehalten, um hohe Ausbeuten an Molekülonen zu erhalten. Andererseits mußte sie hoch genug sein, um ein schnelles Desorbieren der Substanzen aus der Ionenquelle, der Ge-

schwindigkeit der durchlaufenden GC-Peaks angepaßt, zu gewährleisten. Etwa 90°C (außen gemessen) erwies sich als ein optimaler Kompromiß beim Arbeiten mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1. Es war möglich, die Parameter W, T<sub>a</sub>, T<sub>r</sub>, F und P entsprechend den Experimenten mit undeutertem 23DMB1 (ohne MS) beizubehalten: T<sub>a</sub> = 500°C (zusätzliche noch 300 und 690°C), T<sub>r</sub> = 80°C, F = 30 ml He/min, W = 10,2mg, P = 2 µl. Bei diesen Versuchen wurde noch nicht mit der Ausfrieretechnik gearbeitet: Der Puls wurde so, wie er das Katalysatorbett verließ, auf die Trennsäule gegeben. Die Null-Linie des WLD wurde auf diese Weise nicht durch das Ausfrieren und plötzliche Verdampfen gestört, wie bei den Experimenten mit 3-d<sub>2</sub>-44DMP1, wo der Umsatz auf einer abfallenden Nulllinie bestimmt werden mußte (gestörte Nulllinie durch den Druckanstieg vor der Säule durch das plötzliche Verdampfen!).

Zur richtigen Interpretation der D-Verteilungen in den 1-Olefinmolekülen muß hier erwähnt werden, daß die Auseinanderrechnung gemäß Gleichung[15] so geführt wurde, daß nur durch die Reaktion neu entstandenes d<sub>0</sub>-1-Olefin angezeigt wird (also nur Anteile, die über die im Präparat vorhandenen ca. 5% d<sub>0</sub>-Olefin hinaus entstehen). Das hat seinen Grund darin, daß das Präparat 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 mitsamt seinen geringen Anteilen an d<sub>0</sub>-Olefin als "reines" d<sub>1</sub>-Präparat angesehen wurde, und an der entsprechenden Stelle des Gleichungssystems[15] die (D<sub>1</sub>-1)/D<sub>1</sub>-Größe, wie sie aus dem Spektrum des 3-d<sub>1</sub>-23DMB1-Präparates erhalten wurde, verwendet wurde. D.h. die im Präparat vorhandene Verunreinigung an d<sub>0</sub>-23DMB1 wurde wie eine Protonenabspaltungsstufe des d<sub>1</sub>-23DMB1 behandelt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß die Bereichsgrenzen der d<sub>0</sub>-Anteile kleiner werden, da der Summand (D<sub>1</sub>-1)/D<sub>1</sub> an entsprechender Stelle des Gleichungssystems als bekannt eingesetzt wird. Die prozentualen d<sub>n</sub>-Molekülanteile (n > 0) im Gemisch fallen daher geringfügig zu hoch aus (summarisch um eben die etwa 5% nicht

berücksichtigten  $d_0$ -Anteile im Präparat). Dieser Fehler wurde jedoch in Kauf genommen um der gewonnenen erhöhten Genauigkeit und Aussagekraft wegen, die neuentstandenen  $d_0$ -Anteile betreffend. (Ähnlich wurde mit der Auswertung des  $d_0$ - und  $d_1$ -44DMP1 aus den Versuchen mit 3- $d_2$ -44DMP1 verfahren. Hier wurden bei der Auswertung des  $d_n$ -44DMP1-Gemisches in das Ungleichungssystem [15]  $(D_2-1)/D_2$  und  $(D_2-2)/D_2$  als aus dem Präparat bekannte Größen eingesetzt.)

#### 2.5.3.2. Arbeiten mit 3- $d_2$ -44DMP1

Das zu analysierende Substanzgemisch besteht aus  $d_n$ -44DMP1, trans- und cis-44DMP2. Die gaschromatographische Auftrennung erfolgte so, daß die Olefine in der Reihenfolge trans-, 1-, cis- Olefin (37) die Ionenquelle passierten. Cis-Olefin entstand immer nur in vergleichsweise geringen Mengen, die außerdem nicht vollständig vom vorangegangenen 1-Olefin (relativ großer Anteil am Gemisch, "tailing" des 1-Olefins) getrennt wurden.

Massenspektrometrisch konnte das cis-Olefin daher nicht analysiert werden. Innerhalb eines Versuches ( $W$ ,  $T_g$ ,  $Py$ ,  $T_r$ ,  $P = \text{const}$ ) wurde die Flußgeschwindigkeit variiert, um Einflüsse der Kontaktzeit festzustellen; an sinnvoller Stelle wurde undeutertes 1-Olefin gespritzt, um den Grad der Deuteriumanreicherung an der Oberfläche über den Einbau in das 1-Olefin festzustellen. Der Einfluß von  $CO_2$  wurde untersucht, in dem zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen etwa 2 min  $CO_2$  (150 torr) bei der Reaktionstemperatur eingespeist wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde nach Ablauf einer bestimmten Desorptionszeit (1 min bzw. 5 min) der nächste Puls gegeben. Bei diesen MS-Untersuchungen mußten verschiedene Gesichtspunkte und Forderungen berücksichtigt werden, die dann zu kompromißartigen Versuchsbedingungen führten. Beispielsweise sollte für

eine genaue MS-Analyse die in die Ionenquelle pro Zeiteinheit eintretenden Substanzmengen hinreichend groß sein, aber auch wiederum klein genug, um die Katalysatoroberfläche nicht allzu schnell a) zu deuterieren, und b) durch SV zu blockieren. Der Umsatz sollte relativ groß sein, um zur genauen MS-Analyse genügend große Produktkonzentrationen zur Verfügung zu haben, aber auch wiederum klein genug, um Austauschkomplikationen und Rückreaktionen möglichst klein zu halten. Die Ionenquellentemperatur mußte auf ca.  $130^{\circ}\text{C}$  (außen gemessen) erhöht werden, um hinreichend schnelle Desorption zu erreichen. Wie bereits erwähnt (Kap. 2.5.2.5. ), wurde unter diesen Bedingungen (70 eV, ca.  $130^{\circ}\text{C}$ ) die Molekülpeakkonzentration zu klein für eine Analyse, so daß auf die nächst tiefere  $\text{C}_6$ -Gruppe ausgewichen werden mußte.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Isomerisierung von 23DMB1

##### 3.1.1. Verunreinigungseffekte

23DMB1 mußte destilliert und unter Argon aufbewahrt werden, um einigermaßen reproduzierbare Umsatzergebnisse ( $\pm 8\%$ ) zu gewährleisten. Es trat auch mit gereinigtem Olefin SV auf, die innerhalb des untersuchten Bereiches (max. 35 Pulse) nicht zu einer stabilen Endaktivität führte und auch durch anderes  $T_r$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ) oder Pyridinvorbelegung des Katalysators nicht verhindert werden konnte. Wurde das Olefin vorher nicht destilliert, oder wurde destilliertes Olefin nicht unter Argon aufbewahrt, so durchlief die mit der Pulszahl zunächst abfallende SV-Kurve etwa zwischen dem 15. und 20. Puls ein Umsatzmaximum, um dann weiter abzufallen. Dies zeigt einmal mehr die katalytischen Effekte von Verunreinigungen (hier wohl Peroxide u/o Oligomere).

##### 3.1.2. Selbstvergiftungskurven und Pyridinvorbelegung

Abb. 9 zeigt den Umsatz  $x$  als Funktion der Pulszahl  $n$  bei  $W = 10,2\text{mg}$ ,  $F = 30\text{ ml/min}$ ,  $T_a = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_r = 80^\circ\text{C}$  und  $P = 2\text{ }\mu\text{l}$ . Parameter der Kurvenschar ist die Pyridinvorbelegung  $Py$ . Als Reaktionsprodukt wurde, außer für  $Py = 0$ , nur 23DMB2 festgestellt. Am pyridinfreien Kontakt konnten kleine Mengen ( $< 1\%$ ) an unbekannten Crack- u/o Skelett-isomerisierungsprodukten (Retentionszeit im GC) nachgewiesen werden. Die Umsätze sind im Bereich von  $\pm 8\%$  (rel.) reproduzierbar (für Umsätze  $\geq 25\%$ ). Für kleinere Umsätze treten bei Reproduktionsversuchen an verschiedenen Katalysatorschüttungen große Schwankungen von bis zu  $\pm 50\%$  (rel.) (bei den kleinsten gemessenen Umsätzen) auf.

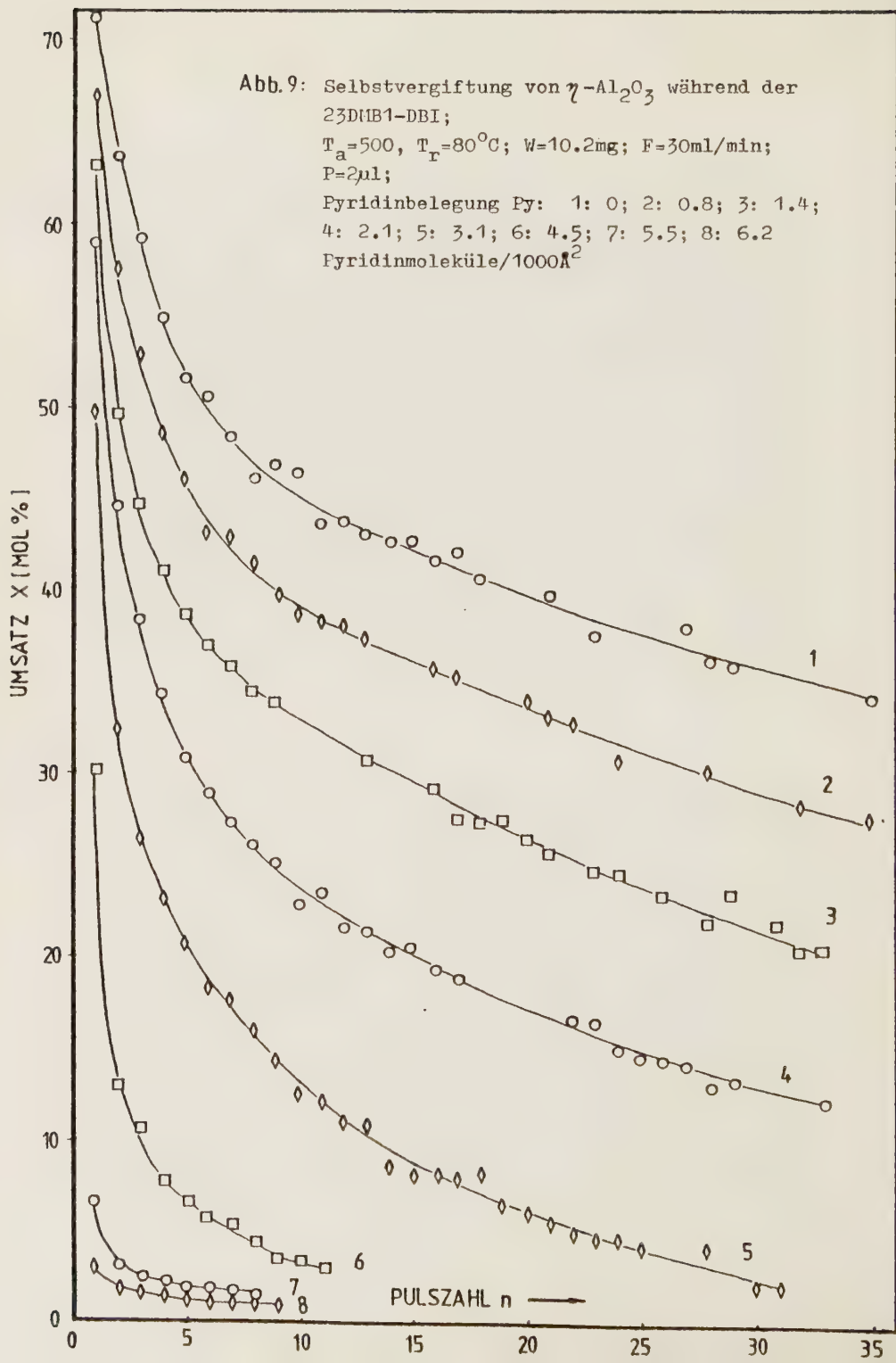
Abb. 9: Selbstvergiftung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  während der  
23DMB1-DBI;

$T_a=500$ ,  $T_r=80^\circ\text{C}$ ;  $W=10.2\text{mg}$ ;  $F=30\text{ml/min}$ ;  
 $P=2\mu\text{l}$ ;

Pyridinbelegung Py: 1: 0; 2: 0.8; 3: 1.4;

4: 2.1; 5: 3.1; 6: 4.5; 7: 5.5; 8: 6.2

Pyridinmoleküle/ $1000\text{\AA}^2$



Wie aus Abb. 9 ersichtlich, findet bei allen untersuchten Pyridinvorbelegungen SV durch das Olefin statt. Ausgehend von der einfachen Vorstellung, daß die DBI-Zentren ganz oder teilweise identisch sind mit den SV-Zentren, sollte, falls energetisch nur eine DBI- und nur eine SV-Zentrensorte vorhanden ist, der SV-Vorgang sich bezüglich der Zentrenzahl und damit bezüglich  $q_0 k$  durch eine abfallende e-Funktion darstellen lassen, da die pro Puls durch SV vernichtete Zahl der SV-Zentren proportional ist der Zahl der zuvor noch vorhandenen SV-Zentren. Um nun die Geschwindigkeitskonstante, oder eine ihr proportionale Größe zu erhalten, wurden Versuche angestellt, um die unter diesen konkreten Versuchsbedingungen vorliegende Reaktionsordnung zu ermitteln. In Bereichen, wo die SV weniger stark ins Gewicht fällt (ab  $n \approx 20$ ) wurde eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulsgröße ( $\sim$  Partialdruck) festgestellt. Für Reaktionen 0. Ordnung ist  $dB/dt = \text{const.}$  Mit  $B = A_0 x$  ergibt sich  $x = \text{const.} \cdot t \cdot A_0^{-1}$  bzw. mit  $t \sim W/F$ :  $\ln x = \ln (\text{const.} W/F) - \ln A_0$ . Trägt man nun  $\ln x$  gegen  $\ln P$  auf ( $P \sim A_0$ ; siehe dazu Kap. 2.2.4.), so sollte sich bei Reaktion 0. Ordnung eine Gerade mit der Steigung -1 ergeben. Reaktionen 1. Ordnung ergeben keine Abhängigkeit des Umsatzes von der Pulsgröße (18,54).

Wie Abb. 10 zeigt ( $T_p = 500^\circ\text{C}$ ;  $P_y = 1,2/1000 \text{ Å}^2$ ) liegt mit einer Steigung der  $\ln x/\ln P$ -Geraden von - 0,386 die Reaktionsordnung wohl zwischen 0 und 1 (Die Zahlen bei den Meßwertpunkten in Abb. 10 stellen die Pulznummern dar.). Diese Reaktionsordnung ist auch von theoretischen Überlegungen her vertretbar. Für diesen Fall konnte Gleichung[6] abgeleitet werden (S. 24).

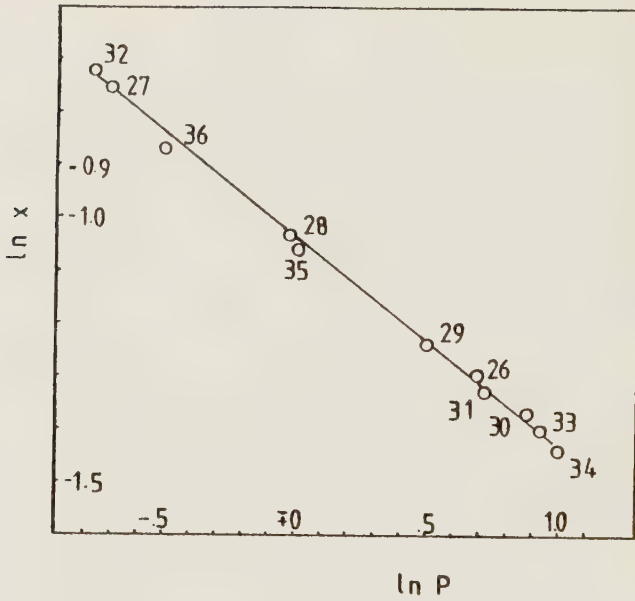


Abb.10: Umsatz als Funktion der Pulsgröße  
bei der 23DMB1-DBI(Pulszahlen  
nummeriert)

Untersucht man Gleichung[6]näher, so findet man, daß der Ausdruck  $bW/((1+bA_0)F)$  mit  $(\alpha, W, A_0, F) = \text{const}$  für Adsorptionswärmen ab 8 kcal/Mol aufwärts konstant bleibt. Der Adsorptionskoeffizient wurde dabei aus der Beziehung  $b = V/RT e^{+\Delta/RT}$  (76, S.191, 193) abgeschätzt, wobei für V näherungsweise (76, S.193) das Molvolumen der flüssigen Phase gesetzt wurde. (Der Tradition folgend, werden hier die negativen Adsorptionswärmen positiv eingesetzt, so daß im Exponenten das positive Vorzeichen erscheint.)  $A_0$  wurde zu 400 torr (bei 1,8 atm Gesamtdruck) abgeschätzt, entsprechend einer Verdampfungszeit des 2  $\mu$ l-Pulses von 1 sec. Da die Adsorptionswärme zu 9 kcal/Mol gefunden wurde (18), sollte ein Absinken von x durch SV zum weitaus überwiegenden Teil auf ein Absinken von  $q_0k$  zurückzuführen sein.

Für die SV durch 23DMB1 gelte aus theoretischen Überlegungen (s.a. Kap. 3.1.2. S.67) der allgemeine Ansatz:  $q_0k = a' + b'e^{cn}$ .

Eingesetzt in Gleichung[6]ergibt sich der Ausdruck:

$$-\ln(1-\alpha x) = \text{const} (a' + b'e^{cn}) \text{ mit } \text{const} = \alpha bW / (1+bA_0)F, \text{ oder:}$$

$$-\ln(1-\alpha x) = a + be^{cn} \text{ mit den neuen Konstanten } a \text{ und } b.$$

In Abb. 11 ist  $-\ln(1-\alpha x)$  gegen n aufgetragen.

Es zeigte sich, daß die hier erhaltenen SV-Kurven durch die Summe zweier e-Funktionen gut darstellbar sind. Diesen zwei Funktionen kann man zunächst zwei verschiedene DBI-Zentrensorten zuordnen, ähnlich wie das BALLIVET et al. bezüglich der SV bei der Butenisomerisierung über KETJEN-Katalysatoren taten (41,42).

Empirisch findet man, daß von Puls-Nr. 5 bis 8 an aufwärts die Funktion ausgezeichnet durch nur eine abfallende e-Funktion wiedergegeben werden kann: Es lassen sich mit diesen Punkten nichtlineare Regressionsrechnungen bezüglich einer e-Funktion durchführen, wobei man die Konstanten  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  gewinnt.

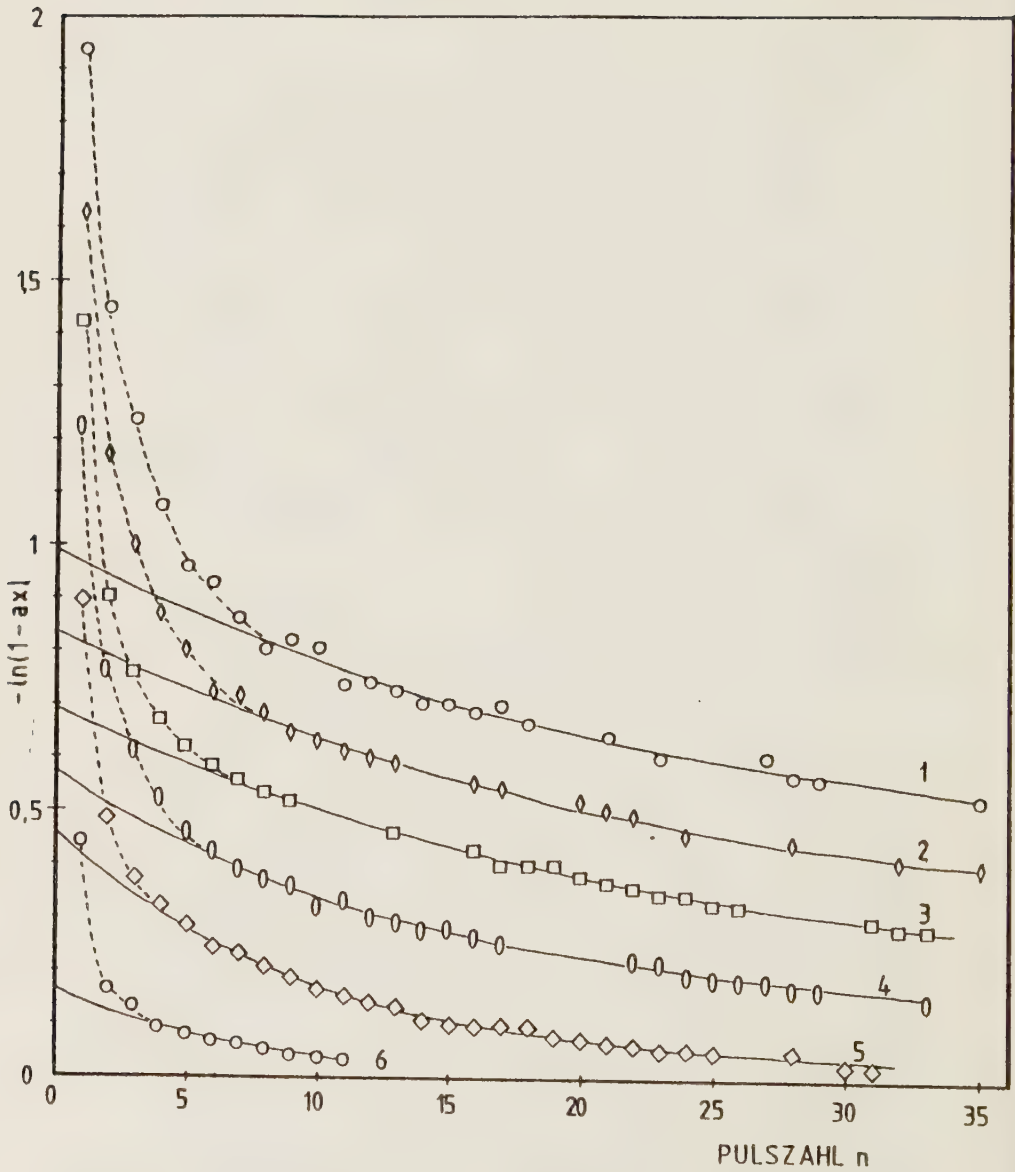


Abb.11: DBI-Aktivitätsabfall mit der Pulszahl; ausgezogene Linien stellen die Ausgleichsfunktionen dar;  $P_y$  wie in Abb.9; Gleichgewichtsumsatz 83.5%

Abb. 11 zeigt weiter, wie gut die Meßwerte auf der Ausgleichsfunktion liegen. Die durchschnittliche Abweichung eines beliebigen Meßpunktes von der Ausgleichsfunktion beträgt nur  $6 \cdot 10^{-4}$  bis  $6 \cdot 10^{-3}$  (für verschiedene Kurven), wobei der durch die Experimente erfaßte  $-\ln(1-\alpha x)$ -Bereich von 0 bis 2 läuft. Bezieht man weitere Pulse nach kleineren Pulszahlen gehend ( $n = 4, 3, \dots$ ) mit in die Ausgleichsrechnung ein, so nehmen die durchschnittlichen Abweichungen der Meßpunkte schnell stark zu (bis auf  $\approx 3,7 \cdot 10^{-2}$ ), während umgekehrt das sukzessive Weglassen von Punkten ( $n = 6, 7, 8, \dots$ ) in der Ausgleichsrechnung die durchschnittliche Abweichung eines Meßpunktes von der Ausgleichsfunktion nur noch unwesentlich verändert. Dies ist eine gewisse Bestätigung dafür, daß der optimale Gültigkeitsbereich ( $5 \text{ bis } 8 < n < 35$ ) der e-Funktion gefunden wurde.

Die bei kleinem  $n$  auftretenden Differenzen zwischen experimentellem  $-\ln(1-\alpha x)$  und der Ausgleichsfunktion lassen sich nun wiederum durch eine zweite abfallende e-Funktion darstellen. Die Ausgleichsrechnung mit diesen Differenzen liefert die Funktionskonstanten  $a_1, b_1, c_1$ . Die durchschnittliche Abweichung eines Meßpunktes liegt bei  $6 \cdot 10^{-3}$ .  $-\ln(1-\alpha x)$  kann also durch die Summe zweier abfallender e-Funktionen dargestellt werden, wobei die erste Funktion, gemäß der mathematisch-analytischen Vorgehensweise, recht schnell auf 0 absinkt, so daß  $a_1 = 0$  ist:

$$\begin{aligned} -\ln(1-\alpha x) &= \text{const} \cdot q_0 k = a_2 + b_1 e^{c_1 n} + b_2 e^{c_2 n} = \\ &= \text{const} \cdot q_0 (k_1(n) + k_2(n)); \end{aligned}$$

Im Sinne der praktizierten mathematischen Analyse bieten sich hauptsächlich zwei Interpretationsmöglichkeiten an:

1.) Die SV-Zentren sind ganz oder teilweise Bestandteil der DBI-Zentren (etwa in dem Sinne, daß SV z.B. auch durch Polymerisation an LEWIS-Zentren stattfindet, die

ihrerseits wiederum integraler Bestandteil auch der DBI-Zentren sind). In diesem Falle würde das Vorhandensein von zwei exponentiell mit der Pulszahl abfallenden Anteilen  $(q_0k)_1$  und  $(q_0k)_2$  bedeuten, daß energetisch zwei verschiedene DBI-Zentrentypen existieren, die auch unterschiedlich empfindlich gegen SV sind.

2.) a) Die SV-Zentren sind überwiegend oder vollständig nicht Bestandteil der DBI-Zentren. Ihr Einfluß auf die DBI-Zentren wäre dann mehr induktiver oder sterischer Art. Das Vorhandensein von zwei exponentiell abfallenden Anteilen wird hier ebenfalls bedeuten, daß zwei energetisch unterschiedliche DBI-Zentrentypen vorliegen, die auf Grund verschiedener Energieinhalte und sterischer Anordnung auch verschieden starke Wechselwirkungen mit den in der Nähe irreversibel adsorbierten Giftmolekülen haben.

b) die Möglichkeit des Vorhandenseins von zwei SV-Zentrentypen und nur einem DBI-Typ kann nicht ausgeschlossen werden.

In Tabelle 6 sind die durch das Regressionsverfahren ermittelten Parameter der Funktionen  $\text{const}(q_0k)_1(n)$  und  $\text{const}(q_0k)_2(n)$  zusammen mit den zugehörigen Pyridinvorbelegungen aufgeführt.

Tabelle 6: Funktionskonstanten in Abhängigkeit von der Pyridinvorbelegung

| Py  | $a_1$  | $a_2$ | $b_1$ | $b_2$ | $-c_1 \cdot 10^1$ | $-c_2 \cdot 10^2$ |
|-----|--------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|
| 0   | 0,007  | 0,40  | 1,73  | 0,597 | 5,95              | 4,40              |
| 0,8 | 0,014  | 0,283 | 1,59  | 0,559 | 7,01              | 4,52              |
| 1,4 | 0,016  | 0,149 | 1,97  | 0,543 | 9,91              | 4,29              |
| 2,1 | 0,014  | 0,117 | 1,76  | 0,458 | 9,65              | 7,21              |
| 3,1 | 0,007  | 0,022 | 2,14  | 0,444 | 15,12             | 10,90             |
| 4,5 | 0,009  | 0,002 | 2,24  | 0,167 | 20,31             | 13,67             |
| 5,5 | 0,0003 | 0,009 | 0,32  | 0,032 | 20,16             | 16,95             |
| 6,1 | -      | 0,012 | ,05   | 0,024 | -                 | 41,96             |
| 7   | -      | 0,001 | -     | 0,015 | -                 | 38,3              |

Die Konstanten sind dimensionslos; die angegebene Stellenzahl ist notwendig zur hinreichenden Angleichung an die Meßpunkte; sie soll nichts über die Genauigkeit der Bestimmung aussagen.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, besitzt die Funktion  $\text{const } (q_0 k)_2(n)$  für niedrige Pyridinbelegungen einen konstanten Anteil  $a_2$ , der bei  $P_y = 3/1000 \text{ Å}^2$  auf 0 zurückgeht. Diese nicht mit bis zu 35 Pulsen durch SV zurückdrängbaren Zentrenanteile können einem 3. DBI-Zentrentyp zugeordnet werden. Dieser 3. Typ wird durch Pyridinvorbelegung bis  $3/1000 \text{ Å}^2$  abgebaut und ist relativ inert gegen SV durch Olefin; er besitzt entweder kein SV-Zentrum als integralen Bestandteil, oder ist genügend weit von SV-Zentren entfernt, um deren induktiven oder sterischen Einwirkungen ausgesetzt zu sein. Seiner leichten Vergiftbarkeit durch Pyridin wegen kann gefolgert werden, daß er ein starkes Säure-Zentrum als integralen Bestandteil enthält.

Auf Grund der getroffenen Voraussetzungen sollten die  $a_1$ -Werte Null sein. Die Lage und Streuung von  $a_1$  ist ein gewisses Kriterium für die Güte der Separation; sie kann als ausreichend gut angesehen werden.  $a_2$  ist wesentlich ungenauer, da  $a_2$  ja eine Asymptote darstellt, und das "Annäherungsverhalten" der Funktion nur über einen relativ kurzen Funktionsabschnitt ermittelbar war. Jedoch ist der Fehler auf keinen Fall so groß, daß die konstanten Anteile  $a_2$  zu Null würden. Zur Ermittlung der "Zuverlässigkeit" der Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  müßte das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet werden, welches in diesem Falle zu einem nicht zu rechtfertigenden Aufwand an Programmier- und Rechenarbeit führen würde. Daher wurden die Fehler der Konstanten nur abgeschätzt. Die  $b$ -Werte stellen, addiert zu den  $a$ -Werten, formal den Funktionswert  $\text{const} \cdot q_0 k(n)$ , extrapoliert auf den 0. Puls, dar ( $n \rightarrow 0$ ).

Da diese Extrapolation über den steil ansteigenden Ast der e-Funktion verläuft, sind die b-Werte besonders fehlerbehaftet. Der Funktionswert  $\text{const} \cdot q_0 k(0)$  hat außerdem nur dann einen physikalischen Sinn, wenn eine Grenzwertannäherung im Sinne von  $\lim_{n \rightarrow 0} \text{const} \cdot q_0 k(n)$  durchführbar ist. Es existieren jedoch nur ganzzahlige n, die Funktion  $\text{const} \cdot q_0 k(n)$  ist nur für ganzzahlige n sinnvoll und definiert, eine Annäherung an  $n = 0$  ist nicht möglich. Die Konstante b ist also nur als rechnerische Größe innerhalb des Regressionsverfahrens zu betrachten; sie ist außerdem stark von den experimentellen Meßpunkten abhängig (besonders  $b_1$ ), d.h. besonders anfällig für Meßfehler. Die b-Werte sollten daher für eine Diskussion nicht verwendet werden.

Die Konstante c ist verantwortlich für die "Steilheit" des "Abfalls" der e-Funktion. Eine anschauliche Größe ist hier  $-\ln 2/c$ ; sie stellt eine Art "Halbwertspulzahl" dar und ihr Zahlenwert entspricht der Anzahl von Pulsen, die für ein Absinken der Funktion von einer beliebigen Stelle  $a+b_1$  auf  $a+b_1/2$  benötigt wird.

In den Abbildungen 12 und 13 sind die "Halbwertspulzahlen"  $-\ln 2/c_1$  und  $-\ln 2/c_2$  gegen die Pyridinbelegung aufgetragen. Wie zu erwarten, fallen beide Größen mit Py ab. Für  $-\ln 2/c_2$  scheint sich eine gewisse Unempfindlichkeit gegen Pyridinbelegung im Gebiet niedriger Pyridinbelegung anzudeuten, jedoch ist dies auf Grund der abgeschätzten Fehlerbreiten nicht gesichert. Sowohl für  $(q_0 k)_1(n)$  als auch für  $(q_0 k)_2(n)$  vermag Pyridinvergiftung die SV durch Olefin teilweise zu ersetzen. Dieses "Ersetzen" verläuft nahezu gleichsinnig, wenn auch kleine Unterschiede unverkennbar sind. So senkt für beide Funktionen eine Pyridinbelegung von  $3/1000 \text{ Å}^2$  den Pulsbedarf zur "Halbwerts-SV" auf etwa die Hälfte. Beide Funktionen  $-\ln 2/c_1$  und  $-\ln 2/c_2$  scheinen sich asymptotisch der Py-Achse zu nähern, d.h. bei zunehmender Pyridinbelegung verliert Pyridin die vergiftende Wirkung auf die SV-Zentren: es gibt also möglicherweise SV-Zentren mit nur geringem oder keinem Säure-Charakter. Die Pyridin ~ Be-

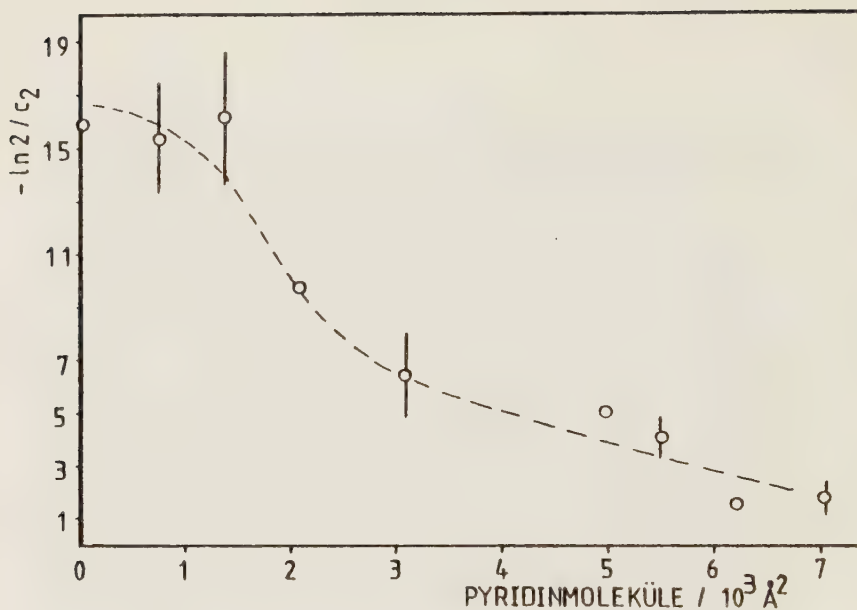


Abb.12: Halbwertspulszahl des Zentren Typs II in Abhängigkeit von Py

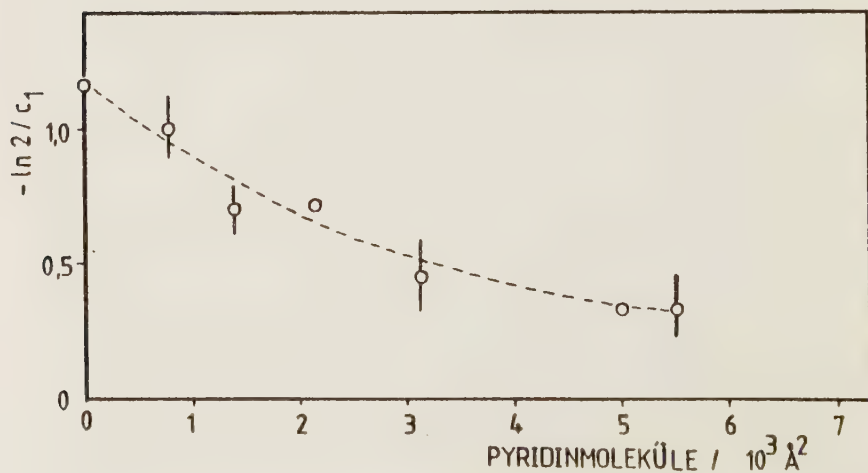


Abb.13: Halbwertspulszahl des Zentren Typs I in Abhängigkeit von Py

legung wirkt also kaum spezifisch vergiftend auf die SV-Fähigkeit der 1. oder 2. DBI-Zentrensorte ein. Die Typen I und II unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer absoluten "Halbwerts pulszahlen" um mehr als den Faktor 10, Typ I ist durch SV 10 bis fast 20 mal eher vergiftet als Typ II, wie qualitativ schon aus Abb.9 oder 11 ersichtlich ist.

Bei diesem Stand der Untersuchung sollte also zwischen 3 Zentren typen unterschieden werden. Jedem Typ kann eine Geschwindigkeitskonstante zugeordnet werden und sie unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens bei Pyridin- und/oder SV:

$$\text{const } (q_0 k)_1 = b_1 e^{c_1 n}$$

$$\text{const } (q_0 k)_2 = b_2 e^{c_2 n}$$

$$\text{const } (q_0 k)_3 = a_2$$

Die Abbildungen 14, 15, 16 zeigen nochmals die Beiträge der einzelnen DBI-Typen zum  $k_{\text{gesamt}}$ , als Funktion von Py und n. Für  $n = 1$  (jungfräulicher Katalysator) entnimmt man aus Abb. 14, daß Pyridinbelegung sich bevorzugt auf Typ I und III auswirkt, während der Abfall der Funktion  $k_2(\text{Py})$  weniger steil verläuft.

Als obere Grenze der Zentrenkonzentrationen kann man für Typ I und II je  $6/1000 \text{ \AA}^2$  und für Typ III  $3/1000 \text{ \AA}^2$  angeben. Da alle drei Typen zusammen als obere Grenze wiederum nur ca.  $6/1000 \text{ \AA}^2$  haben, liegt also die "wahre" Zentrenkonzentration der einzelnen Typen bei wesentlich geringeren Werten.

### 3.1.3. Irreversibel gebundenes Olefin

Die erfaßten irreversibel gebundenen Olefinmengen als Funktion von Py sind in Abb. 17 dargestellt.

Bei  $T_a = 500^\circ\text{C}$  und  $T_r = 80^\circ\text{C}$  sind es etwa  $100/1000 \text{ \AA}^2$ .

Die Größe dieser Zahl, zusammen mit dem starken Rückgang von N (irr) mit der Pyridinbelegung legt den Schluß nahe, daß diese großen Olefinmengen durch Polymerisation an Säurezentren zurückgehalten werden.

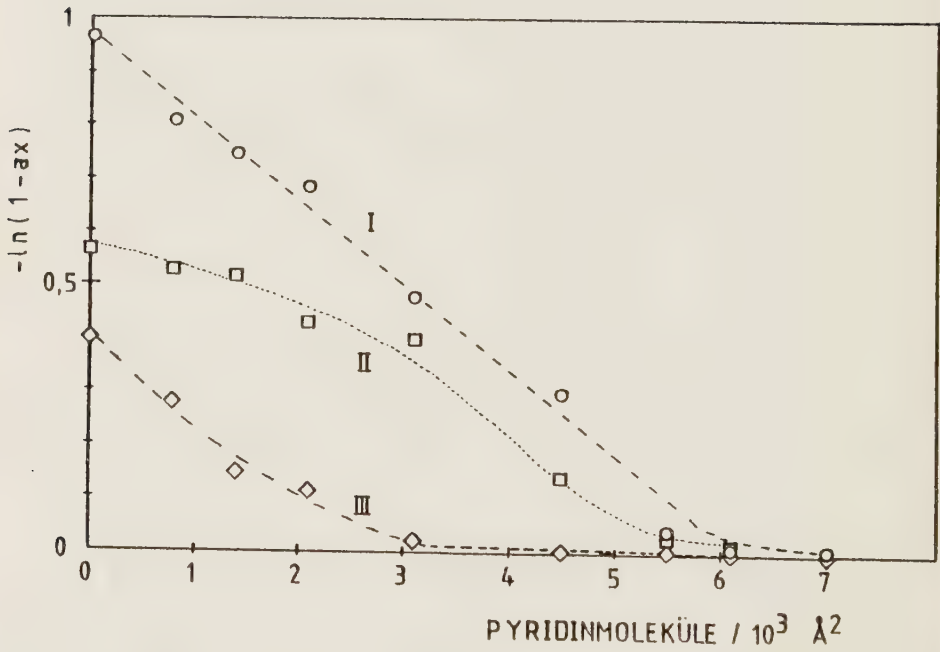


Abb.14: DBI-Aktivität der 3 Zentrentypen I, II, III beim 1. Puls in Abhängigkeit von Py

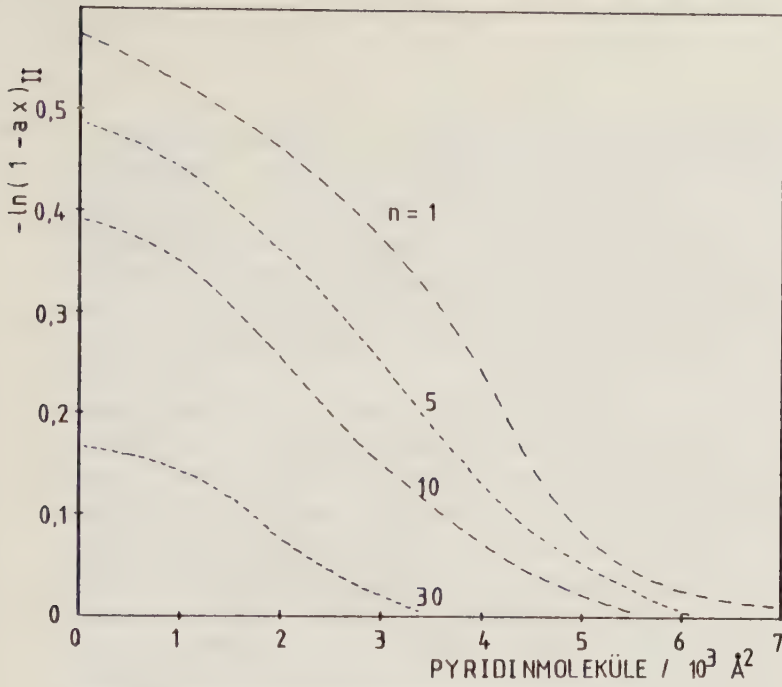
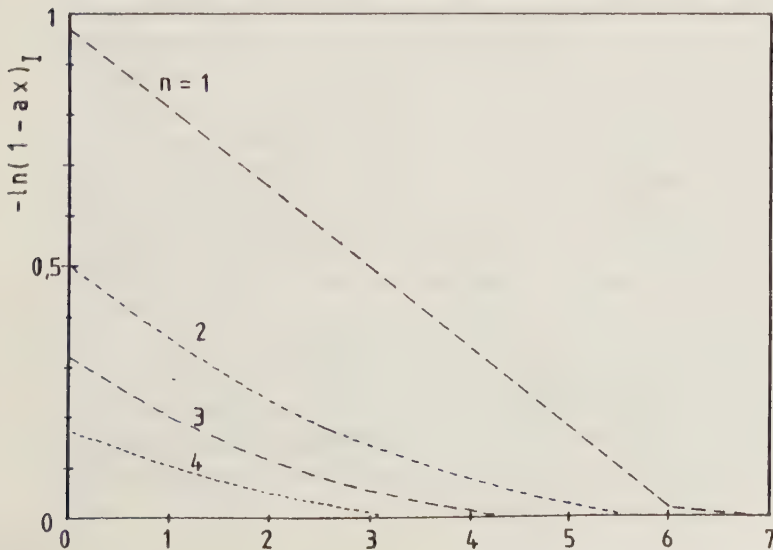


Abb. 15: DBI-Aktivität des Zentrentyps II bei den Pulszahlen  $n = 1, 5, 10, 30$  in Abhängigkeit von Py

Abb. 16: DBI-Aktivität des Zentrentyps I bei den Pulszahlen  $n = 1, 2, 3, 4$  in Abhängigkeit von Py



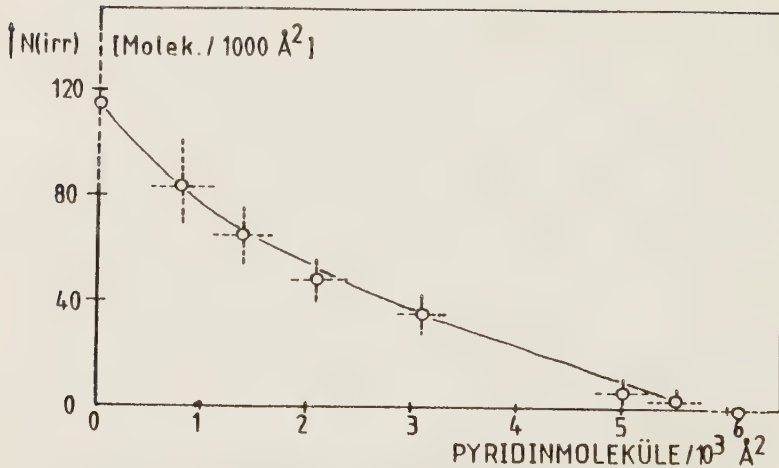


Abb.17: Irreversibel adsorbierte 23DMB1-Moleküle bei  $80^\circ\text{C}$  an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T_a=500^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von Py

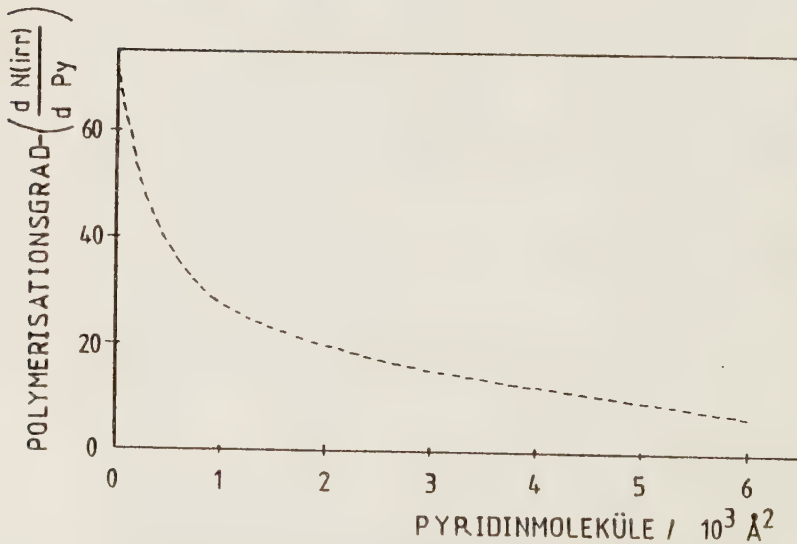


Abb.18: Graphische Differentiation der Funktion  $N(\text{irr})(\text{Py})$  nach Py, interpretiert als Polymerisationsgrad der irreversibel adsorbierten 23DMB1-Moleküle

Ein Pyridinmolekül vermag dabei, je nach Pyridinvorbelegungsgrad, zwischen 7 und 70 Olefinmoleküle zu ersetzen (Abb. 18). ( $-dN(\text{irr})/d\text{Py}$  wurde durch graphische Differentiation von  $N(\text{irr})(\text{Py})$  aus Abb. 17 gewonnen.)

Die Säure-Zentren, an denen Polymerisation stattfinden kann, werden mit steigender Pyridinbelegung schwächer; dies äußert sich in einem fallenden Polymerisationsgrad.

Diese Ergebnisse, seien sie mit der Vorstellung der Polymerisation an LEWIS-Zentren jetzt korrekt beschrieben oder nicht, können jedenfalls mit Existenz einer "oxygen containing surface compound" (5,7) allein nicht erklärt werden. Die SV ist begleitet von irreversibel adsorbiertem Olefin. Irreversibel adsorbiert ist das Olefin wahrscheinlich, wie der Pyridinverdrängungsversuch nahelegt, durch Polymerisation an LEWIS-Zentren. BRÖNSTED-Zentren wurden bisher auch nicht an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der zu fordernden Konzentration beobachtet (46-48). Erst oberhalb von  $T_r = 177^\circ\text{C}$  entwickelt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine stärkere BRÖNSTED-azidität (51). Polymerisation an basischen oder oxidierenden Zentren ist unwahrscheinlich und durch das Verhalten des Systems bei Pyridinvorbelegung widerlegt.

Dieser Befund steht jedoch in Widerspruch zum Verhalten der DBI-Zentren-Typen I und III gegenüber SV und Pyridinbelegung: Typ III-Zentren sollten, da durch niedrige Pyridinbelegung schon vergiftet ( $0-3/1000 \text{ \AA}^2$ ), auch durch SV, falls SV an integralen oder benachbarten LEWIS-Zentren stattfindet, schnell abbaubar sein. Das Gegenteil ist der Fall. Typ I-Zentren sollten, als anderes Extrem, da sie durch SV sehr schnell abgebaut werden, durch Pyridin somit ebenfalls sehr schnell abgebaut werden. Jedoch ist der Abbau durch Pyridin auch nicht schneller als bei Typ III. Die Polymerisation (wahrscheinlich gemacht durch die Art der Beeinflussung durch Pyridinadsorption) ist zwar begleitet von der SV (und vice versa), aber offensichtlich nicht in dem Maße dafür verantwortlich, wie man zunächst denken möchte. Es bleibt nur anzunehmen, daß ein überwie-

gender Teil der SV durch eine andere Reaktion mit DBI-Zentrenbestandteilen zustande kommt, und die Polymerisation eine für die SV relativ weniger bedeutende zweite Reaktion ist. Diese Polymerisation findet daher wohl an starken LEWIS-Zentren statt, die nicht integraler Bestandteil von DBI-Zentren sind und auch örtlich diesen nicht sehr benachbart sein dürften. Die für die SV hauptsächlich verantwortliche Reaktion müßte einen für die DBI unverzichtbaren Zentrenanteil (integraler Bestandteil eines DBI-Zentrums) beanspruchen, beispielsweise einen stark basischen Teil. Dieses könnte dann zu der von KNÖZINGER und MÜLLER postulierten "oxygen-containing-surface-compound" (5,7) führen.

#### 3.1.4. Zusammenfassung

Durch mathematische Analyse der Form der SV-Kurven mit Hilfe nichtlinearer Regressionsrechnungen konnten drei DBI-Zentren Typen erfaßt werden, die sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegen SV u/o Pyridinvergiftung unterscheiden. Als obere Grenze der Zentrenkonzentration aller drei DBI-Typen zusammen wurde über die Pyridinvergiftungsversuche ca.  $6/1000 \text{ Å}^2$  erhalten, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben ( $5/1000 \text{ Å}^2$  (16) bzw.  $5,3/1000 \text{ Å}^2$  (27)). Die obere Konzentration der Typ III-Zentren konnte zu etwa  $3/1000 \text{ Å}^2$  bestimmt werden (Typ III-Zentren weisen hohe Empfindlichkeit gegen Pyridinvergiftung, jedoch nur geringe gegen SV auf). Für Typ I- und Typ II-Zentren bleiben entsprechend eine maximale Oberflächenkonzentration von zusammen ca.  $3/1000 \text{ Å}^2$ .

Irreversibel gebundenes Olefin wird durch Polymerisation (vorzugsweise an LEWIS-Zentren) an der Oberfläche festgehalten. Der Polymerisationsgrad beträgt wenigstens 7 bis 70, je nach Pyridinvorbelegung. Für die SV wird jedoch auch eine andere Oberflächenreaktion als die Polymerisation diskutiert.

### 3.2. Isomerisierung von 4,4-Dimethyl-penten-1-en

#### 3.2.1. Isomerisierung von 44DMP1 bei 155°C

SV-Prozesse konnten, je nach Vorbehandlung des Katalysators, unter Verwendung von kleinen Pulsgrößen vermieden bzw. auf ein vernachlässigbares Maß reduziert werden. Oberhalb einer bestimmten Pulsgröße (je nach Vorbehandlung lag die obere Grenze etwa zwischen 1 und 5  $\mu$ l) setzte SV ein, die auch durch anschließende starke Reduzierung der Pulsgröße ( $< 1 \mu$ l) nicht mehr gestoppt werden konnte. Erreichte man also einmal durch eine zu große Pulsgröße SV-Bedingungen, so mußte der Versuch in jedem Fall abgebrochen werden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der die SV einleitende Prozeß eine bimolekulare Oberflächenreaktion sein kann, die der Schaffung von Polymerisationskeimen dient. Danach kann an den Polymerisationskeimen die Polymerisation monomolekular weiterlaufen. SV-Prozesse wurden mit diesem Substrat nicht weiter untersucht.

Bei Variation von P und Auftragen der zugehörigen  $1/\ln(1-\alpha x)$ -Werte erhält man in bestimmten P-Bereichen Geraden (Abb. 19-23, 26) und aus deren Steigungen und Achsenabschnitten sind relative Werte für  $q_0 k$  und  $b$  zu gewinnen.  $(q_0 k)^{rel}$  und  $b^{rel}$  werden nun definiert zu:

$$(q_0 k)^{rel} = q_0 k / (q_0 k)_S \quad \text{und} \quad b^{rel} = b / b_S ,$$

s steht hier für die Standardreaktion.

Mit S als Steigung und A als Achsenabschnitt der  $1/\ln(1-\alpha x)/P$ -Geraden erhält man:

$$q_0 k = \frac{-F c'}{\alpha W S} \quad \text{u.} \quad q_0 k b = \frac{F}{\alpha W A}$$

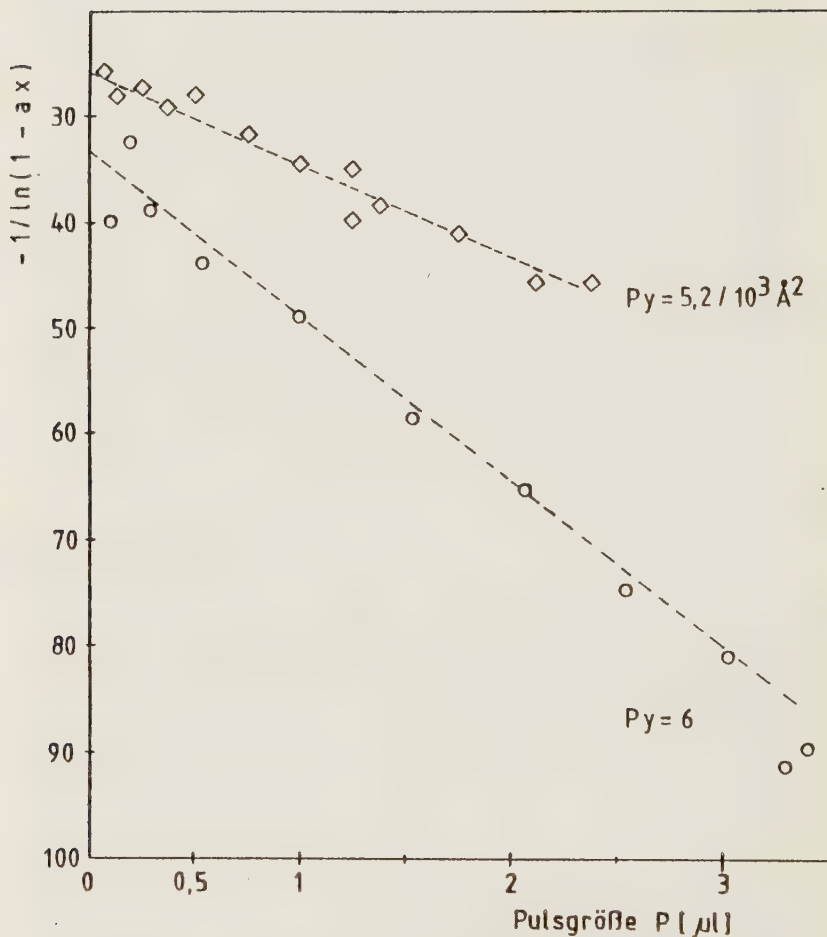


Abb.19:  $-1/\ln(1-\alpha x)$  als Funktion der Pulsgröße  $P$  bei Pyridinvorbelegungen von 5,2 u. 6 / 1000  $\text{\AA}^2$ ;  $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ; Gleichgewichtsumsatz 90%

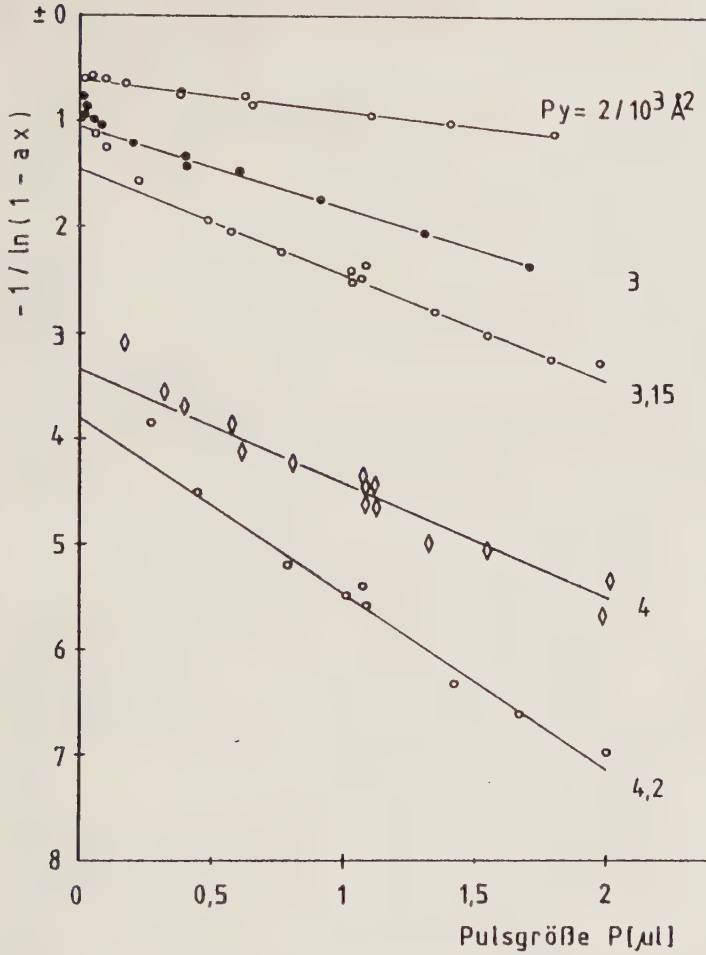


Abb. 20:  $-1/\ln(1 - \alpha x)$  als Funktion der Pulsgröße  $P$  bei Pyridinvorbelegungen von 2, 3, 3.15, 4, u. 4.2 / 1000  $\text{\AA}^2$ ;  
 $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ; Gleichgewichtsumsatz 90%

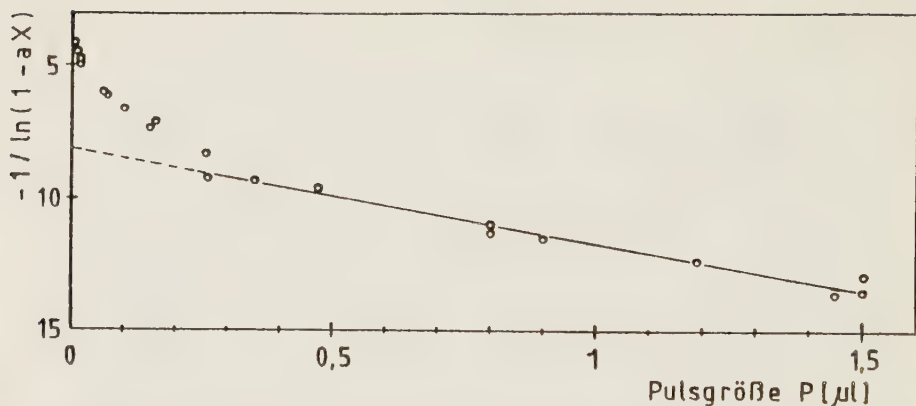


Abb. 21a:  $-1/\ln(1-\alpha X)$ , mit  $X=x_1+x_2$ , als Funktion der Pulsgröße P;  
 $T_a = 500$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  $P_y = 1.5 / 1000 \text{ Å}^2$ ;

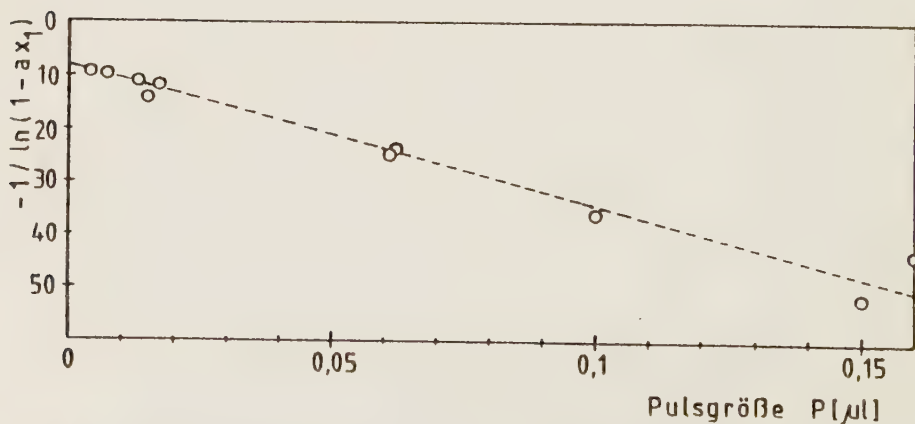


Abb. 21b: Der in Abb. 21a bei kleinen Pulsgrößen auftretende  
 zusätzliche Umsatzbeitrag  $-1/\ln(1-\alpha x_1)$  als Funktion  
 der Pulsgröße P

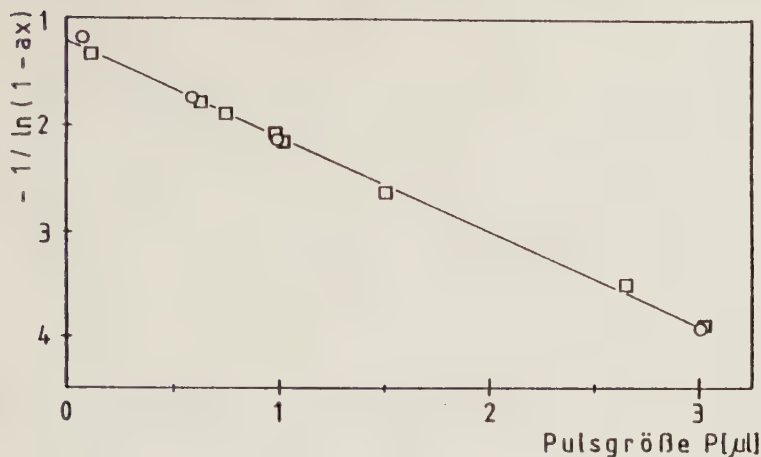


Abb. 22:  $-1/\ln(1-\alpha x)$  als Funktion der Pulsgröße, mit ( $\square$ ) u. ohne ( $\circ$ )  $\text{CO}_2$ -Vorbelegung bei  $155^\circ\text{C}$ ;

$T_a = 300$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  $W = 1.2\text{g}$ ;

Gleichgewichtsumsatz 90%

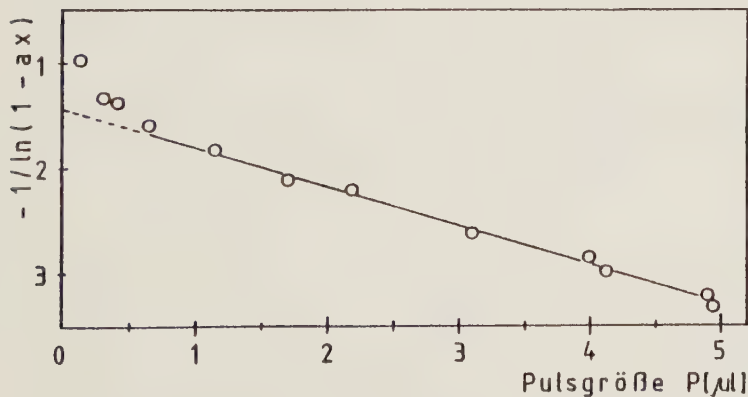


Abb. 23:  $-1/\ln(1-\alpha x)$  als Funktion der Pulsgröße  $P$ ;

$T_a = 400$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  $W = 1.2\text{g}$ ;

Gleichgewichtsumsatz 90%

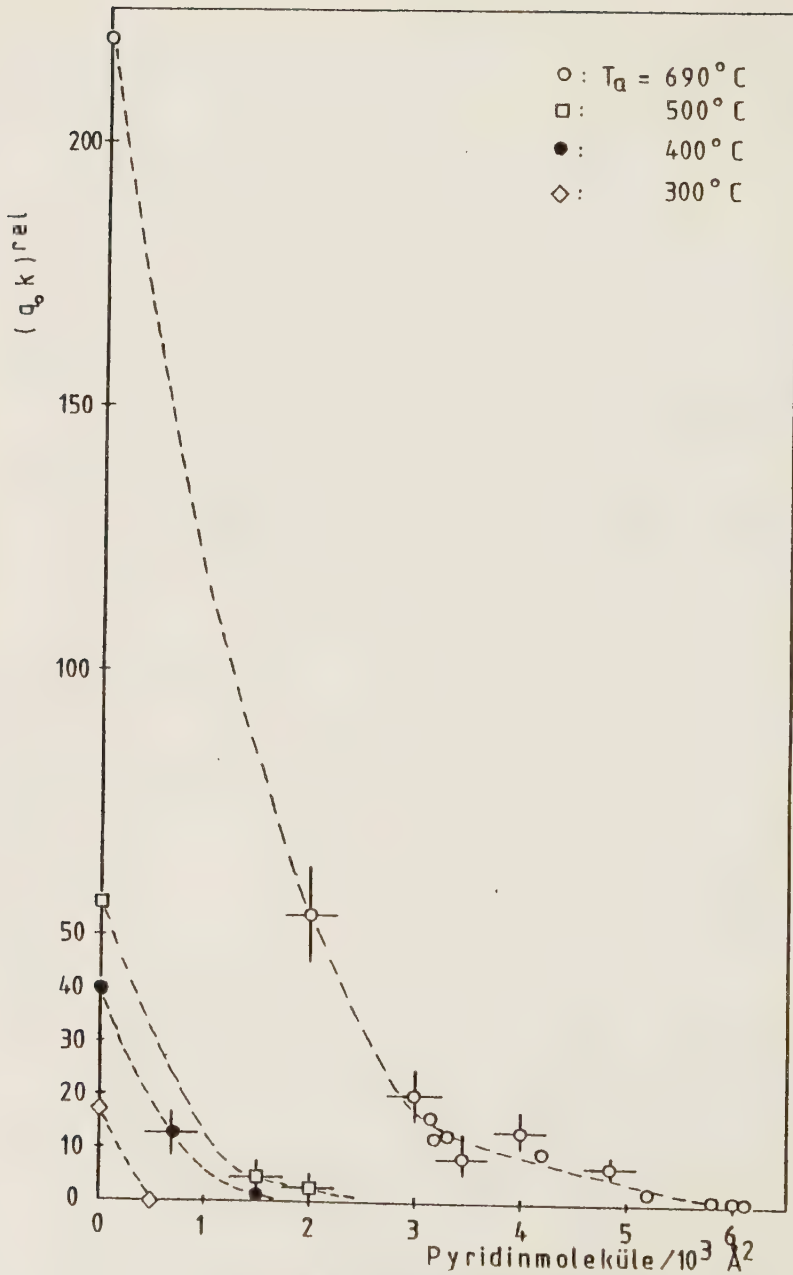


Abb.24: Relative Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von Py für verschiedene  $T_a$

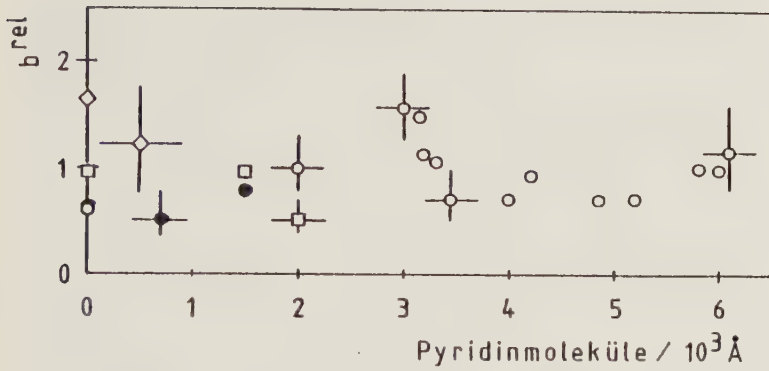


Abb. 25: Relativer Adsorptionskoeffizient in Abhängigkeit von Py;  
Ausheiztemperaturen wie in Abb.24

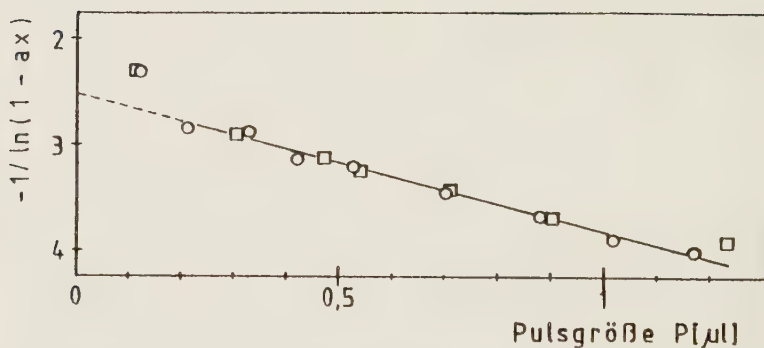


Abb.26:  $-1/\ln(1-\alpha x)$  als Funktion von  $P$  mit ( $\square$ ) u. ohne ( $\circ$ )  $\text{CO}_2$ -Vorbelegung bei  $155^\circ\text{C}$ ;  
 $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  $P_y = 3.2 / 1000 \text{ Å}^2$

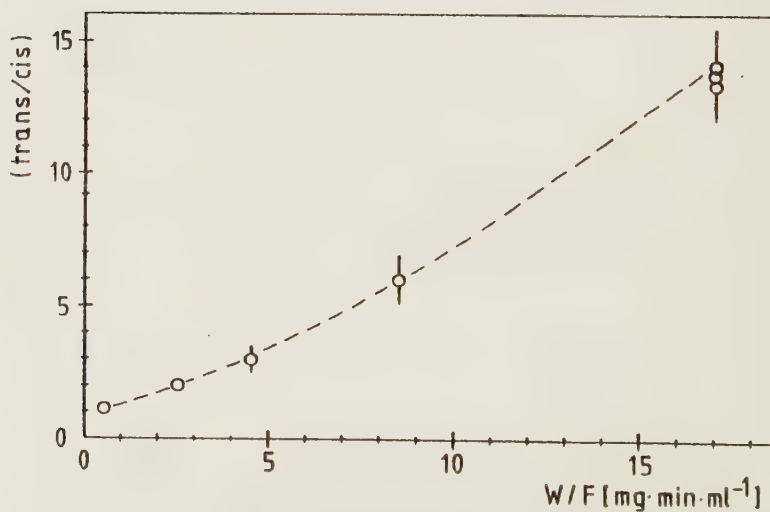


Abb.27: (trans/cis)-Selektivität in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für  $1 \mu\text{l}$ -Pulse;  
 $T_a = 300$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$

und für die Standardreaktion s entsprechend:

$$(q_0 k)_s = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{F c'}{W S} \right)_s; \quad (q_0 k b)_s = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{F}{W A} \right)_s;$$

Für die relativen Werte erhält man:

$$[16] (q_0 k)^{rel} = \left( \frac{W S}{F c'} \right)_s \frac{F c'}{W S}; \quad b^{rel} = \left( \frac{A c'}{S} \right)_s \frac{S}{A c'};$$

Die He-Volumengeschwindigkeit  $F$  und  $F_s$  wurden gleich und konstant auf 70ml He/min gehalten. Die Katalysatormengen waren zumeist 1,2g, außer beim Versuch ohne Pyridinbelegung, jedoch wurde auf ein immer gleichgroßes Katalysatorbettvolumen geachtet, so daß der Puls, sowohl bei der Standardreaktion, als auch bei den anderen Versuchen in immer gleicher Form und Länge das Bett passierte. Für diese Experimentführung gelten die Betrachtungen, deren Ergebnisse in Abb. 6 ihren Niederschlag fanden. Man kann dort entnehmen, daß je nach Pulsgröße das  $c'$  der Standardreaktion ( $b^{rel}=1; (q_0 k)^{rel}=1$ ) nur zwischen maximal 0,9% und 3,3% kleiner ist, als das  $c'$  der anderen Experimente mit größerem  $(q_0 k)^{rel}$  (maximal 54). Kürzt man also in den Gleichungen [16]  $c'$  gegen  $c'_s$ , so erhält man ein geringfügig zu kleines  $(q_0 k)^{rel}$  und zu großes  $b^{rel}$ . Dieser Fehler ist jedoch akzeptierbar, da er innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Mit  $c' = c'_s$  und  $F = F_s$  erhält man aus Gleichung [16]

$$[17] (q_0 k)^{rel} = (W S)_s / W S; \quad b^{rel} = (A / S)_s S / A;$$

Abb. 19 bis 21 zeigen nun einige experimentell erhaltene Ergebnisse für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  mit unterschiedlichen Pyridinbelegungen. Wie schon kurz erwähnt, werden innerhalb bestimmter P-Bereiche tatsächlich Geraden erhalten, was mit den bisher entwickelten Gedanken zur Molekularität der Reaktion in Übereinstimmung ist. Auch rechtfertigt es nachträglich nochmals das Vorgehen bei

der Untersuchung des funktionalen Zusammenhanges zwischen  $A_0$  und  $P$  (Annahme der Gültigkeit von Gleichung[6]). Für  $P > 4 \mu\text{l}$  wurden bei hohen  $Px$ -Belegungen die Umsätze für eine genaue Messung zu klein ( $x < 1\%$ ). Bei kleineren Pyridinbelegungen setzte, wie schon erwähnt, zwischen 1 und  $3 \mu\text{l}$  (abhängig von der Pyridinbelegung)  $SV$  ein, so daß der Pulsgrößenbereich dadurch nach oben begrenzt wurde. Für kleine Pulsgrößen ( $P < 0,3 \mu\text{l}$ ) weicht, in Abhängigkeit von Ausheiztemperatur und Pyridinbelegungsgrad, die  $\ln(1 - \alpha x)^{-1}/P$ -Funktion von der Geradenform zu höheren Umsätzen ab. Im Sinne der Annahme einer LANG-MUIR-Adsorptionsisothermen bei der Ableitung von Gleichung[6] muß hier der Umsatzbeitrag einer zweiten Zentrensorte angenommen werden. Für  $T_a = 500^\circ\text{C}$  und  $P_y = 1,5/1000 \text{ Å}^2$  wurde durch Einspritzen extrem kleiner Pulsgrößen dieses Phänomen näher untersucht. Es konnten hier die Umsatzbeiträge  $x_1$  der 2. Zentrensorte durch Rückrechnen aus den Differenzen zwischen der  $-1/\ln(1 - \alpha x)$ -Geraden und den Meßpunkten bei extrem kleinen Pulsgrößen (siehe Abb. 21a) bestimmt werden. Auftragen von  $-1/\ln(1 - \alpha x_1)$  gegen  $P$  (Abb. 21b) ergab in begrenzten  $P$ -Bereichen (hier von  $P = 0,004$  bis  $P = 0,15 \mu\text{l}$ ) eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt ein um etwa den Faktor 70 kleineres  $(q_0 k)^{\text{rel}}$  und um den selben Faktor größeres  $b^{\text{rel}}$  resultierte. Der Umsatz  $x$  ergibt sich somit aus wenigstens zwei unterscheidbaren Umsatzanteilen  $x_1$  und  $x_2$ . Aus Gleichung[6] folgt für den gesamten gemessenen Umsatz  $x$ :

$$x = x_1 + x_2 \approx 2 - \sum_{i=1}^2 \exp - \frac{\alpha(q_0 k b)_i W}{(1 + b_i c' P) F}$$

Mit abnehmender Pulsgröße ( $P < 0,1 \mu\text{l}$ ) entstehen außerdem zunehmend nicht identifizierte Substanzen ( $T_a = 500, 600, 690^\circ\text{C}$ ). Aus den Retentionszeiten und der Peakform kann man schließen, daß es sich um Crack- und Skelettisomerisierungsprodukte handelt. Es ist daher zu vermuten, daß die stark adsorbierenden Zentren zunehmend sehr starke

Säure-Zentren enthalten. Solche sind für Ihre skelettisomerisierende Wirkung bekannt. Sie werden jedoch nicht in dem Maße bevorzugt von Pyridin vergiftet, wie man es nach dieser Aussage erwarten sollte (Abb.20 und 21). Erst bei hohen Pyridinbelegungen werden sie nicht mehr beobachtet (Abb.19). Bei niedrigeren Ausheiztemperaturen ( $T_a = 400, 300^\circ\text{C}$ ) setzt SV erst ab Pulsgrößen von etwa 3 bis 5  $\mu\text{l}$  ein. Abb. 22 zeigt einen Versuch bei  $T_a = 300^\circ\text{C}$  ohne Pyridinvorbelegung. Gleichung[8] ist hier im untersuchten Pulsgrößenbereich von 0,1 bis 3,0  $\mu\text{l}$  gut erfüllt. Auch für kleine Pulsgrößen wird jetzt kein zusätzlicher Umsatzbeitrag beobachtet. Dieser tritt aber bereits ab  $T_a = 400^\circ\text{C}$  aufwärts auf (Abb.23). Es werden jedoch bei  $T_a = 400$  und  $300^\circ\text{C}$  keine nennenswerten Mengen an Nebenprodukten beobachtet. Die Gleichung[8] ist für den Pulsgrößenbereich von 0,4 bis 5  $\mu\text{l}$  gut erfüllt. Die stark adsorbierenden Zentren geringerer Aktivität treten also erst ab etwa  $T_a > 400^\circ\text{C}$  auf und erlangen mit zunehmender Ausheiztemperatur crackende und skelettisomerisierende Eigenschaften.

Abb. 24 und 25 zeigen die nach den Gleichungen[16] ermittelten  $(q_0 k)^{\text{rel}}$ - bzw.  $b^{\text{rel}}$ -Werte bei  $T_a = 690^\circ$ , 500, 400 und  $300^\circ\text{C}$  als Funktion der Pyridinvorbelegung. Pyridinvergiftung erniedrigt selbstverständlich die Zahl der aktiven Zentren, jedoch werden auch die Zentren durch Pyridin sukzessive nach fallender Isomerisierungsaktivität vergiftet, wie aus Abb. 24 hervorgeht. Denn wäre dies nicht der Fall, dürfte  $(q_0 k)^{\text{rel}}$  (mit  $k = \text{const}$ ) bei Steigerung der Pyridinbelegung von 0 auf  $6/1000 \text{ \AA}^2$  ( $P_y = 6 \hat{=} (q_0 k)^{\text{rel}} = 1$ ) auch nur höchstens um den Faktor 6 kleiner werden. Tatsächlich sinkt  $(q_0 k)^{\text{rel}}$  aber um den Faktor 220, so daß man der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten eine Verringerung um wenigstens den Faktor  $220/6 \approx 37$  zuschreiben muß. Dieser Faktor liegt wahrscheinlich noch um einiges höher, da ja wohl nicht jedes adsorbierte Pyridinmolekül ein DBI-aktives Zentrum blockiert. Daraus folgt, daß die DBI-aktiven Zentren keine

einheitliche Aktivität, sondern eine Aktivitätsverteilung besitzen; die höhere spezifische DBI-Aktivität ist dabei verknüpft mit einem stärkeren LEWIS-Säure-Charakter der Zentren. Niedrigere Ausheiztemperatur (Abb.24) verringert nach dieser Betrachtungsweise sowohl die Zahl, als auch die spezifische Aktivität der Zentren.

$b^{rel}$  ist von der Pyridinbelegung und auch von der Ausheiztemperatur im Rahmen der Fehlerbreiten unabhängig. (Abb.25). Dieser Befund scheint zunächst mit der zuvor getroffenen Aussage unvereinbar, daß Pyridin durchaus in der Lage sei Zentren nach fallender spezifischer Aktivität zu vergiften. SCHWAB et al. (76) schreiben zu dem -ähnlichen- Problem der Konstanz von  $b$  mit dem Belegungsgrad  $\Theta$ : "Entweder sind nun wirklich nur bestimmte Atome oder Atomgruppierungen in bestimmten kristallographischen Lagen (Ecken, Kanten und dergleichen) katalytisch wirksam, die dann auch relativ konstanten Energieinhalt besitzen, oder aber es liegt eine kontinuierliche Energieverteilung vor, aus der aber aus statistischen Gründen nur ein schmaler Bereich sich erheblich bemerkbar macht."

Wie auch immer, so kann man sich zumindest vorstellen, daß für die Sorptionsvorgänge wesentlich "größere", d.h. unspezifischere und vom sterischen Feinbau sowohl des Moleküls, als auch des Zentrums, relativ wenig abhängige elektrostatische und Dispersionskräfte verantwortlich sind, während die Geschwindigkeitskonstante, die ja die thermische Aktivierung und schließliche Reaktion beschreibt, sehr empfindlich auf den spezifischen (sterischen) Feinbau sowohl des Moleküls als auch des an der Umsetzung beteiligten Zentrums reagiert. Jedenfalls muß man nach den Versuchsergebnissen etwas ähnliches annehmen. In Tabelle 7 ist die letale Pyridinbelegung für die beiden Substrate 23DMB1 ( $T_r = 80^\circ\text{C}$ ) und 44DMP1 (bei  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur angegeben. Ein Vergleich zeigt, daß die letale Pyridinbelegung für die DBI von 23DMB1 deutlich höher liegt als diejenige für die DBI von 44DMP1, obwohl bei niedrigerem  $T_r$  isomerisiert wurde.

Man kann sich vorstellen, daß das wesentlich reaktivere 23DMB1 weniger kritische Anforderungen an die Natur der aktiven Zentren stellt, als das schwach reaktive 44DMP1, so daß ein breiterer Ausschnitt aus der Gesamtheit der DBI-aktiven Zentren wirksam sein kann.

Tabelle 7: letale Pyridinbelegung für die DBI von  
23DMB1 ( $T_R = 80^\circ\text{C}$ ) und 44DMP1 ( $T_R = 155^\circ\text{C}$ )  
in (Pyridinmoleküle/1000  $\text{\AA}^2$ )

| $T_a$ | 23DMB1 | 44DMP1 |
|-------|--------|--------|
| 690   | -      | 6      |
| 500   | 6      | 2,5-3  |
| 400   | -      | 1,5-2  |
| 300   | -      | 0,5    |

### 3.2.1.1. Selektivität trans/cis

Untersucht man die Selektivitäten (trans/cis) bei der Bildung des 44DMP2, so zeigen sich Abhängigkeiten von der Kontaktzeit (Abb.27), der Pyridinvorbelegung (Abb.28), der Ausheiztemperatur (Abb.27u.28) und der Pulsgröße (Abb.29). Eine schnelle nachgelagerte CTI (Abb.27) kann vermutet werden und wird durch weitere Untersuchungen mit c44DMP2 als Substrat (Kap. 3.2.2.) bestätigt. Erst durch hohe Pyridinbelegungen (ab 3/1000  $\text{\AA}^2$  aufwärts) wird die CTI unter den gewählten Versuchsbedingungen merklich vergiftet (Abb.28 und 30).

trans/cis als Funktion von P (Abb. 29) kann nur im Zusammenhang mit späteren Untersuchungen (Kap.3.2.2.) über die CTI gedeutet werden. Dort wird gezeigt, daß die CTI nahezu nach 1. Ordnung verläuft und somit partialdruck- und pulsgrößen<sup>un</sup>abhängig ist. Es scheint sich daher hier eine echte Selektivität bezüglich der cis- bzw. trans-Olefinbildung bemerkbar zu machen, die mit der Belegungsdichte  $\theta$  des Olefins variiert und auf eine Zentrenverteilung bezüglich der cis-Olefin-Bildung-Fähigkeit hinweist. Jedoch wurde dieses Phänomen nicht weiter untersucht.

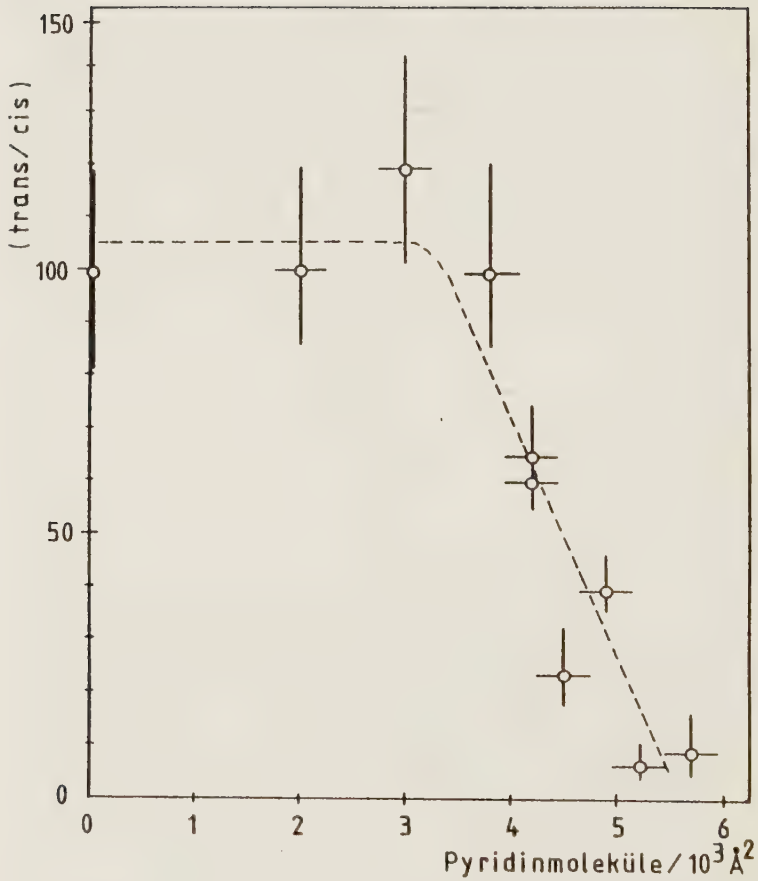


Abb.28: (trans/cis)-Selektivität in Abhängigkeit von Py für 1  $\mu$ l-Pulse bei einer Kontaktzeit von 17 mg min / ml;  
 $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$

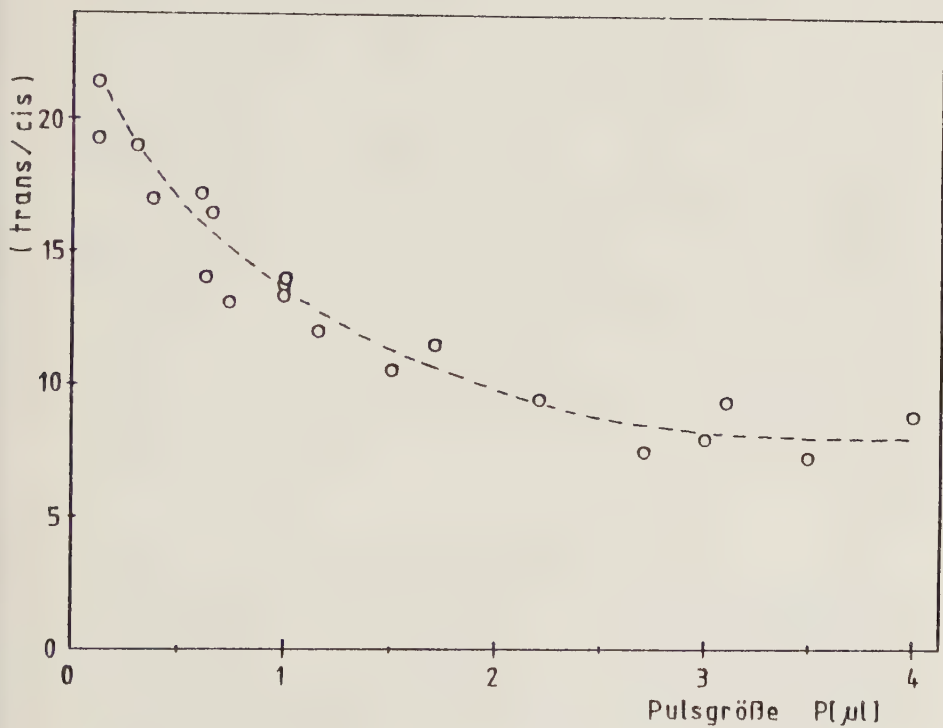


Abb.29: (trans/cis)-Selektivität in Abhängigkeit von der Pulsgröße  $P$ ;  $T_a = 300$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$

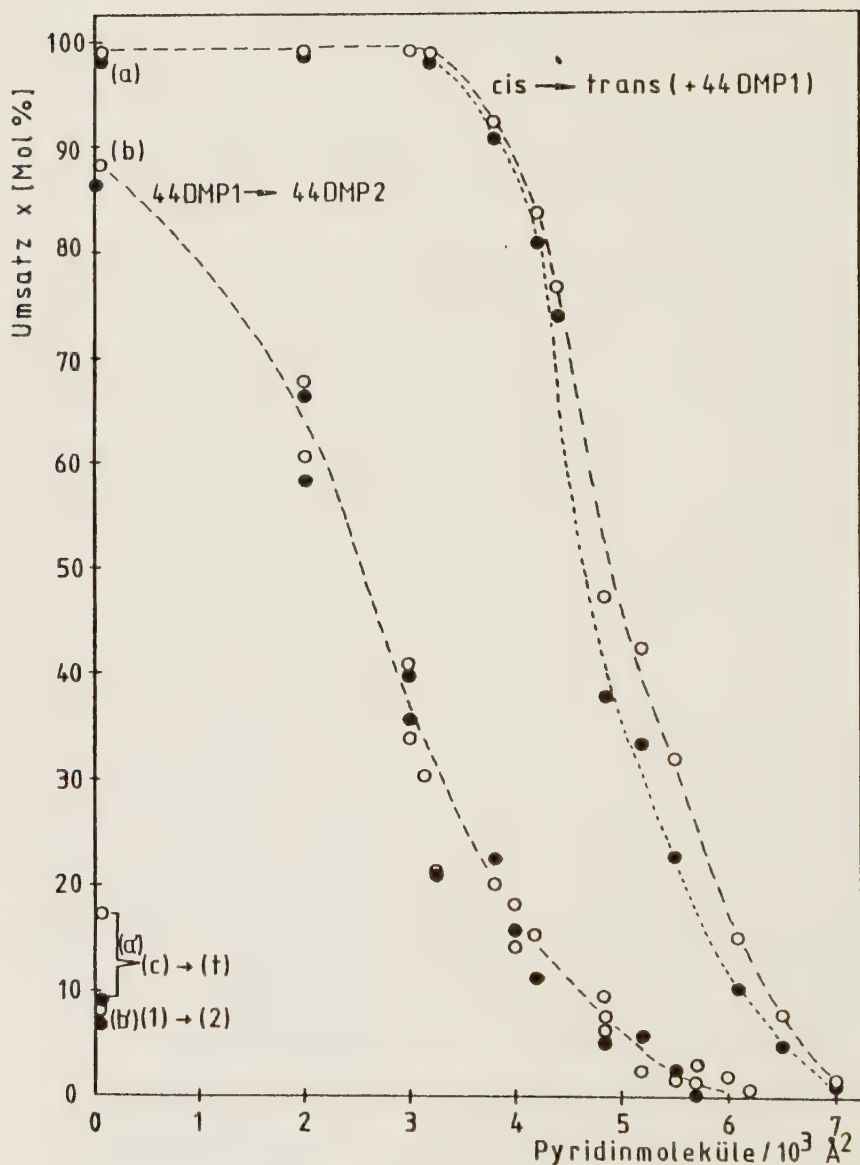


Abb.30: Umsätze bei der DBI u. CTI in Abhängigkeit von Py, mit (●) u. ohne (○) CO<sub>2</sub>-Präadsorption bei 155°C; (a)- u. (b)-Werte erhalten mit W = 19(a') bzw. 29mg(b') jeweils umgerechnet auf W = 1.2 g; T<sub>a</sub> = 690, T<sub>r</sub> = 155°C

### 3.2.1.2. CO<sub>2</sub>-Einfluß

In Abb. 22 ist für  $T_1 = 300^\circ\text{C}$  der Einfluß von CO<sub>2</sub>, bei  $155^\circ\text{C}$  desorbiert, ohne Pyridinpräadsorption, dargestellt. Abb. 26 zeigt den CO<sub>2</sub>-Einfluß, ebenfalls bei  $155^\circ\text{C}$  desorbiert, bei einer Ausheiztemperatur von  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und einer Pyridinvorbelegung von  $3,2/1000 \text{ Å}^2$ .

In Abb. 30 ist u.a. eine Sammlung von DBI-Umsätzen aus verschiedenen Versuchen bei einer Pulsgröße von etwa  $1 \mu\text{l}$  als Funktion der Pyridinvorbelegung, mit und ohne CO<sub>2</sub>, dargestellt. Sämtliche CO<sub>2</sub>-Vergiftungsversuche bei  $155^\circ\text{C}$  mit Pyridinpräadsorption zeigen keinen eindeutigen Einfluß des CO<sub>2</sub> auf die DBI-Aktivität. Die zwei Umsatzwerte der DBI mit  $\text{Py} = 0$  wurden mit  $29 \text{ mg}$  Katalysator gewonnen und auf  $1,2 \text{ g}$  umgerechnet. Es zeigte sich ein eindeutig vergiftender Effekt des CO<sub>2</sub>, der nur nach der Umrechnung auf  $1,2 \text{ g}$  (Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts) nicht mehr bezüglich des Umsatzes stark ins Gewicht fällt.

### 3.2.2. Isomerisierung von c44DMP2 bei $155^\circ\text{C}$

Die Reaktivität bezüglich der CTI ist eindeutig größer als bei der DBI. SV wurde nicht beobachtet. Bei  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und  $T_r = 155^\circ\text{C}$  beträgt der Umsatz  $x$  z.B. bei einer Pyridinbelegung von  $6/1000 \text{ Å}^2$  noch immer etwa  $17\%$  (Abb.30), während die DBI bei dieser Pyridinbelegung nahezu vollständig ( $x < 1\%$ ) vergiftet ist. Entsprechend steigt die (trans/1)-Selektivität bei der c44DMP2-Umsetzung mit steigender Pyridinbelegung steil an (Abb. 31). Ab etwa  $\text{Py} = 5,5/1000 \text{ Å}^2$  aufwärts wurde kein 1-Olefin mehr gemessen ( $\text{trans}/1 \geq 50$ ). Die für die CTI letale Pyridinbelegung beträgt etwa  $7/1000 \text{ Å}^2$  ( $x \leq 1\%$ ); dies ist gleichzeitig eine obere Grenze für die CTI-Zentren-Konzentration. CO<sub>2</sub>-Einwirkung (bei  $155^\circ\text{C}$  desorbiert) wirkt, ob mit oder ohne Pyridinvorbelegung, schwach aber deutlich vergiftend auf die CTI (Abb.30,32,33).

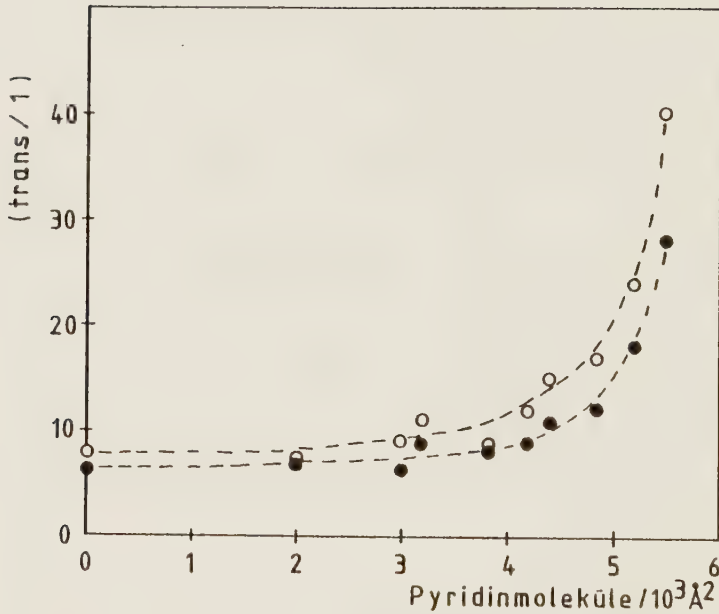


Abb.31:  $(trans/1)$ -Selektivität bei der CTI in  
Abhängigkeit von Py bei 1  $\mu l$ -Pulsen,  
Mit(●) u. ohne(O)  $CO_2$ -Präadsorption  
bei  $155^\circ C$ ;  $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ C$

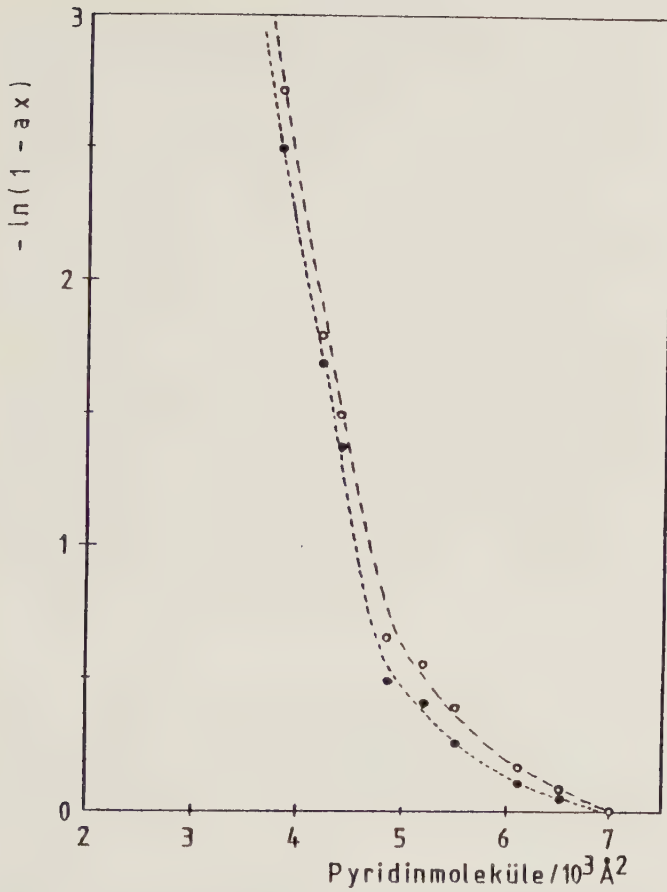


Abb.32: CTI-Aktivität in Abhängigkeit von Py,  
mit(•) u. ohne(o)  $\text{CO}_2$ -Präadsorption  
bei  $155^\circ\text{C}$ ;  $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  
Gleichgewichtsumsatz ca. 99%

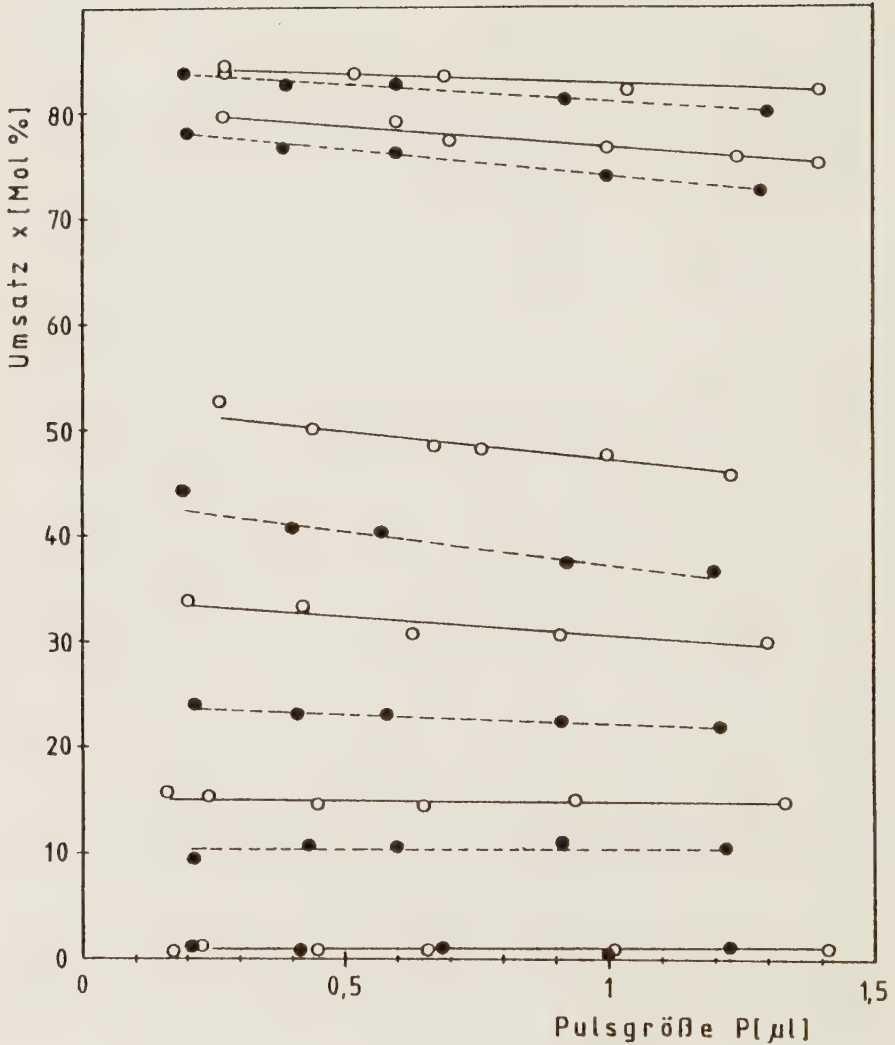


Abb.33: Umsatz bei der CTI in Abhängigkeit von der Pulsgröße  $P$  mit (●) u. ohne (○)  $\text{CO}_2$ -Präadsorption bei  $155^\circ\text{C}$ , mit  $\text{Py} = 4.2, 4.4, 4.85, 5.5, 6.1$  u.  $7 / 1000 \text{ \AA}^2$  (von oben nach unten);  $T_a = 690$ ;  $T_r = 155^\circ\text{C}$

Der Umsatz  $x$  ist nahezu unabhängig von der Pulsgröße  $P$ , vor allem bei hoher Pyridinbelegung (Abb.33). Es kann gefolgert werden, daß die Reaktionsordnung nahezu 1 ist. Gleichung[18] sollte gültig sein (54):

$$[18] \quad -\ln(1-\alpha x) = \alpha q_0 k_W / F; \text{ mit } \alpha = 1+1/K; K \approx 99;$$

In Abb. 32 ist  $-\ln(1-\alpha x)$ , welches proportional zu  $q_0 k_W$  ist, gegen die Pyridinbelegung ab  $P_y \approx 3,5/1000 \text{ \AA}^2$  aufgetragen. Bei Pyridinbelegungen, die kleiner als etwa  $3/1000 \text{ \AA}^2$  sind, liegt der Umsatz bereits zu nahe am thermodynamischen Gleichgewicht, als daß die Größe  $-\ln(1-\alpha x)$  noch mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden könnte. Nimmt man einmal, wie bei der DBI, an, daß der Adsorptionskoeffizient sich mit der Pyridinbelegung nur unwesentlich ändert, so zeigt der Abfall der Aktivität über mehrere Größenordnungen mit der Pyridinbelegung, daß wohl auch hier nach fallender spezifischer Aktivität die Zentren vergiftet werden und nicht nur ihre Zahl verringert wird. Nach diesen Befunden muß man für die CTI andere Zentren verantwortlich machen als für die DBI.

### 3.2.3. Isomerisierung von 4,4-Dimethyl-penten bei 90°C

Eine niedrigere Reaktionstemperatur wurde aus mehreren Gründen noch in die Untersuchungen mit einbezogen:

- 1.) Man kann vermuten, daß der Reaktionsmechanismus sich gegenüber  $T_r = 155^\circ\text{C}$  leicht verändert. Dies sollte man vor allem auch bei den MS-Untersuchungen feststellen können. Z.B. entwickelt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja bei höheren Temperaturen eine gewisse BRÖNSTED-Azidität (51).
- 2.) Zum besseren Vergleich mit der 23DMB1-Isomerisierung bei  $80^\circ\text{C}$  ist eine niedrigere Reaktionstemperatur als  $155^\circ\text{C}$  bei der 44DMP1-Isomerisierung ebenso angebracht.
- 3.)  $\text{CO}_2$ -Vergiftung bei  $155^\circ\text{C}$  zeigte bisher nur geringen Einfluß.  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsuntersuchungen zwischen 100 und  $300^\circ\text{C}$  an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigten, daß adsorbiertes  $\text{CO}_2$  oberhalb von  $150^\circ$  "extrem mobil" ist und einer Oberflächencarbonatstruktur mit sehr schwacher C-O-Bindung zur Oberfläche zugeordnet werden kann. Des weiteren werden "zweizählige

Carbonatstrukturen" diskutiert (60).

4.) Unterhalb  $150^{\circ}$  werden zunehmend zusätzlich Bicarbonatstrukturen geringerer Mobilität gebildet (60).  $\text{CO}_2$ -Adsorption unterhalb  $150^{\circ}$  C könnte also eine andere Wirkung auf die DBI und/oder CTI ausüben als oberhalb  $150^{\circ}\text{C}$ . - Die durch 150 torr  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erreichte  $\text{CO}_2$ -Belegung wurde getrennt an der MC-BAIN-Waage zu ca.  $9/1000 \text{ \AA}^2$  bestimmt. Nach dem Abpumpen ( $< 10^{-1}$  torr) wurde eine Belegung von etwa 4,5 bis  $6/1000 \text{ \AA}^2$  je nach Pyridinvorbelegung erreicht. Aus Tabelle 8 entnimmt man, daß  $\text{CO}_2$  alleine bei  $90^{\circ}\text{C}$  sowohl die DBI, als auch die CTI stark hemmt. Auch nach einer Desorptionszeit von 4 h erholt sich der Katalysator nicht wieder. Bei Pyridinvorbelegung wirkt  $\text{CO}_2$ -Gabe vergiftend (bei  $\text{Py} = 5/1000 \text{ \AA}^2$ ) bzw. bei niedrigerer Pyridinbelegung ( $\leq 4,5/1000 \text{ \AA}^2$ ) schwach aktivierend auf die DBI; längere  $\text{CO}_2$ -Desorption hat danach keinen nennenswerten Einfluß mehr.  $\text{CO}_2$  bewirkt an einem mit Pyridin behandelten Katalysator eine starke Steigerung der CTI-Aktivität, die nach etwa 4 h  $\text{CO}_2$ -Desorption langsam wieder auf den alten Wert zurückgeht (Abb. 34). In Abb. 34 ist  $-\ln(1 - \alpha x)$ , welches proportional zu  $q_{0,kb}$  ist, gegen die  $\text{CO}_2$ -Desorptionszeit aufgetragen. Die anfängliche  $\text{CO}_2$ -Belegung von  $9/1000 \text{ \AA}^2$  bewirkt danach eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 5,2. Die Menge des gebildeten 1-Olefins bleibt dabei konstant etwa 1%. Diese Aktivierung kann durch erneute  $\text{CO}_2$ -Gabe wiederholt werden. Der Umsatz erreicht dabei nahezu wieder den durch die 1.  $\text{CO}_2$ -Gabe erreichten Wert, um auch dann mit fortschreitender Desorptionszeit wieder langsam abzufallen. Dieser überraschende Befund kann nur durch die Annahme einer Veränderung des CTI-Mechanismus' gegenüber dem, der bei Pyridin- u.  $\text{CO}_2$ -Belegung bei  $T_r = 155^{\circ}$  wirksam ist, erklärt werden.

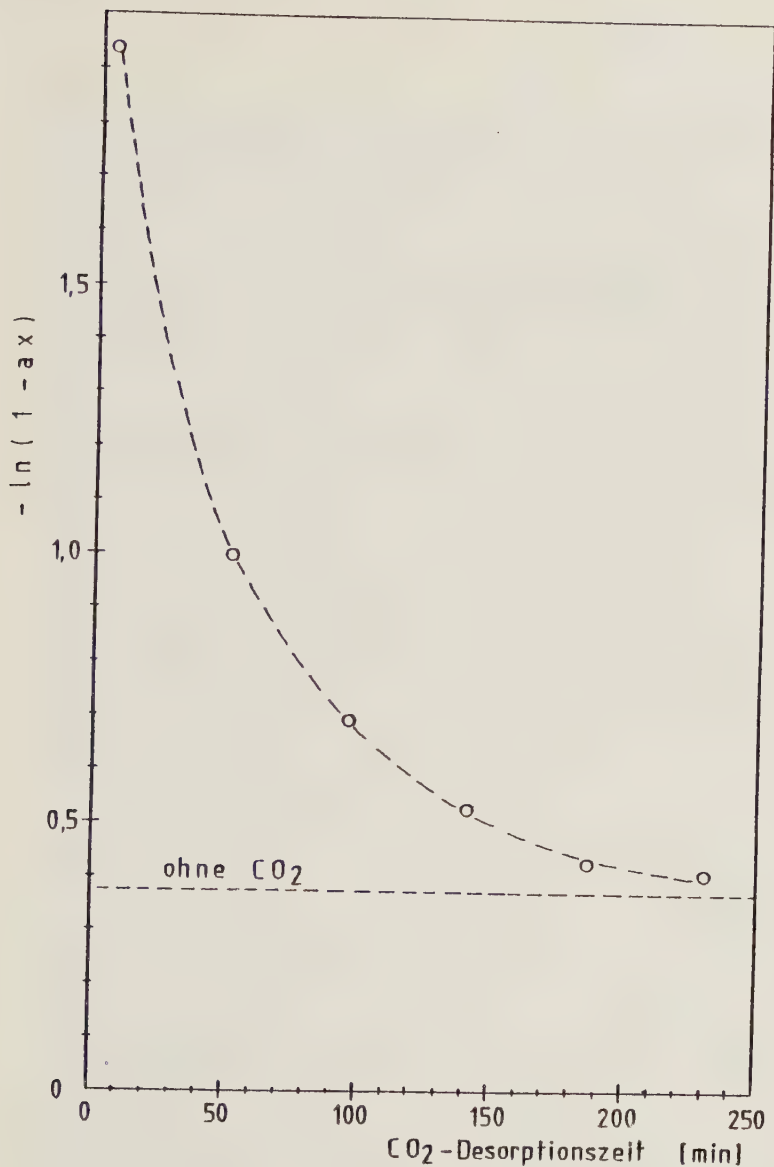


Abb. 34: Promotierender Effekt von  $\text{CO}_2$ , adsorbiert bei  $90^\circ\text{C}$ , auf die CTI-Aktivität, in Abhängigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Desorptionszeit; Olefin-Sammelzeit: 40 min;  $T_a = 690$ ,  $T_r = 90^\circ\text{C}$ ;  $P_y = 5.5 / 1000 \text{ Å}^2$

Tabelle 8: CO<sub>2</sub>-Einfluß bei 90°C auf die DBI und CMI.

T<sub>a</sub> = 690°C; CO<sub>2</sub>-Desorptionszeit 5 min bis 45 min; Olefinseammelzeit 40 min;

Pyridin-Desorptionszeit 2h bzw. 15-18h(a)

| W[g]    | Py   | [CO <sub>2</sub> /10 <sup>3</sup> Å <sup>2</sup> | P[μl]          | Produkte |     |      |
|---------|------|--------------------------------------------------|----------------|----------|-----|------|
|         |      |                                                  |                | (t)      | (1) | (c)  |
| 0,029   | -    | -                                                | 0,4 (1-Olef.)  | 10 %     | -   | 0,3% |
| 0,029   | -    | 9-5,5                                            | 0,4            | 2 %      | -   | 0,8% |
| 1,2     | 5    | -                                                | 1              | 2,4%     | -   | 0,2% |
| 1,2     | 5    | ≥6                                               | 1              | 1,8%     | -   | 0,2% |
| 1,2     | 4,5  | -                                                | 1              | 3,5%     | -   | 0,2% |
| 1,2     | 4,5  | ≥5                                               | 1              | 4,2%     | -   | 0,2% |
| 1,2 (a) | <4,5 | -                                                | 1              | 4,7%     | -   | 0,1% |
| 1,2 (a) | <4,5 | ≥4,5                                             | 1              | 7,9%     | -   | 0,2% |
| 0,029   | -    | -                                                | 0,6(cis-Olef.) | 47 %     | 6%  | -    |
| 0,029   | -    | 9-5,5                                            | 0,6            | 25 %     | 3%  | -    |
| 1,2     | 5    | -                                                | 1              | 30 %     | 1%  | -    |
| 1,2     | 5    | ≥6                                               | 1              | 85 %     | 1%  | -    |
| 1,2     | 4,5  | -                                                | 1              | 44 %     | 1%  | -    |
| 1,2     | 4,5  | ≥5                                               | 1              | 97 %     | 1%  | -    |
| 1,2 (a) | <4,5 | -                                                | 1              | 55 %     | 1%  | -    |
| 1,2 (a) | <4,5 | ≥4,5                                             | 1              | 80 %     | 1%  | -    |

Diese Aktivierung durch  $\text{CO}_2$  findet nur statt, wenn Pyridin präadsorbiert wurde, und wenn die Belegungsdichte des  $\text{CO}_2$  groß ist ( $\geq 4,5/1000 \text{ \AA}^2$ ).

MORTERRA und Mitarbeiter (59) konnten durch IR-spektroskopische und gravimetrische Untersuchungen an  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei RT wenigstens acht verschiedene  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsstrukturen unterscheiden, deren relative Konzentrationen stark von der Ausheiztemperatur abhängen. Es werden unterschieden: drei  $\sigma$ -koordinierte lineare Strukturen, zwei ineinander umwandelbare Bicarbonatspezies, ein- und zweizählige Carbonate und "organische" Brücken-Carbonate.

ROSINEK (60) untersuchte an bei  $550^\circ\text{C}$  ausgeheiztem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  die  $\text{CO}_2$ -Adsorption im Bereich von 100 bis  $300^\circ\text{C}$ . Oberhalb  $150^\circ\text{C}$  existieren bei niedriger Bedeckung ( $< 3/1000 \text{ \AA}^2$ , Vakuumisobare) ein- und zweizählige Carbonate mit extremer Oberflächenmobilität. Unterhalb von  $150^\circ\text{C}$  sind zusätzlich auch (bei höherer Bedeckung und höherem Gleichgewichtsdruck) weniger bewegliche Bicarbonatstrukturen stabil. In einer späteren IR-spektroskopischen Arbeit untersuchten MORTERRA und Mitarbeiter (17) die Wechselwirkungen zwischen Pyridin und  $\text{CO}_2$  bei RT, adsorbiert an verschieden hoch ausgeheiztem  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

An einem bei  $650^\circ\text{C}$  ausgeheizten Oxid wurde die Pyridin-desorptionstemperatur zwischen  $25^\circ$  und  $400^\circ\text{C}$  variiert. Mit abnehmender Pyridin-Vorbelegung wird  $\text{CO}_2$  zunehmend wieder linear ( $L_1$ - und  $L_2$  - Spezies) an oktaedrisch- ( $L_1$ ) und oktaedrisch-tetraedrisch-koordinierten ( $L_2$ ) Al-Ionen gebunden. Zweizählig und einzählig gebundene Carbonate werden zusammen in größenordnungsmäßig gleicher Konzentration gebildet, wie ohne Pyridinadsorption, einzählig gebundene jedoch relativ weniger. Mit fallender Pyridinbelegung nimmt der Anteil an zweizählig gebundenem Carbonat ab, während die Konzentration des einzählig gebundenen wenig beeinflusst wird. "Organisch" gebundenes Carbonat erscheint mit fallender Pyridinbelegung wieder, lediglich die Bicarbonate werden bei hoher Pyridinbelegung nicht beobachtet und bilden sich auch bei der niedrigsten Pyridin-

belegung nur zu 25% (bezogen auf den Wert ohne Pyridinbelegung) zurück. Die Autoren vermuten, daß der "reaktive" OH-Wasserstoff zur H-Brückenbindung zum adsorbierten Pyridin benötigt wird, und die entsprechende OH-Gruppe dann zur Bicarbonatbildung nicht mehr befähigt ist. Den hauptsächlichsten Effekt sehen die Autoren in einer Erhöhung der Basizität der  $O^{2-}$ -Ionen durch Pyridinadsorption an benachbarten koordinativ ungesättigten Al-Ionen. Durch Reaktion dieses basischeren  $O^{2-}$ -Ions mit  $CO_2$  entstehen Carbonate, die je nach koordinativer Absättigung des benachbarten Al-Ions ein- oder zweizählig gebunden werden.

Nach diesen Befunden ist es sicher nicht leicht, einen eindeutigen Vorschlag zur Erklärung der Erhöhung der CTI-Aktivität durch  $CO_2$ -Adsorption an mit Pyridin vorbelegtem Oxid zu machen, zumal Untersuchungen über die Wechselwirkungen von  $CO_2$  mit Pyridin an  $Al_2O_3$  bei höheren Temperaturen als RT noch ausstehen. Es liegt jedoch nahe, die Carbonatstrukturen verantwortlich zu machen, die durch am selben Al-Ion koordiniertes Pyridin möglicherweise nucleophiler geworden sind.

Dieses Beispiel zeigt einmal mehr, daß präadsorbierte Substanzen nicht nur einen selektiven oder spezifischen Vergiftungseffekt haben können, sondern auch die Zentren selbst stark modifizieren können und auf diese Weise auch den Reaktionsmechanismus. Einige Autoren weisen darauf hin, wie z.B. ROONEY (87) und KNÖZINGER (1).

#### 3.2.4. Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit der DBI des 44DMP1 kann mit Hilfe des Modells einer reversiblen, monomolekularen Reaktion im Bereich 0. bis 1. Ordnung in bestimmten Pulsgrößenbereichen beschrieben werden.

Es werden zwei Zentrentypen unterschieden, die sich durch starke Adsorptionsfähigkeit verbunden mit geringer Aktivität ( $q_{0k}$ )<sub>1</sub> bzw. schwacher Adsorptionsfähigkeit verbunden

mit hoher Aktivität  $(q_0k)_2$  auszeichnen. Typ 2 (und vermutlich auch Typ 1) besitzt eine Zentrenverteilung bezüglich der spezifischen Aktivität  $k_2$ , nicht jedoch bezüglich des Adsorptionskoeffizienten  $b_2$ . Es scheint sich eine Selektivität bezüglich der cis-bzw. trans-2-Olefinbildung mit Variation der Pulsgröße und damit der Belegungsdichte bemerkbar zu machen, so daß auch aus dieser Sicht sich die Zentrenverteilung bemerkbar macht. Mit der Ausheiztemperatur bis  $T_a = 690^\circ\text{C}$  (abnehmende OH-Gruppendichte) nimmt die Aktivität zu, die Zentrenkonzentration ebenfalls. Die obere Grenze der DBI-Zentrenkonzentration liegt für  $T_r = 155^\circ\text{C}$  und  $T_a = 500^\circ\text{C}$  bei  $2,5 - 3/1000 \text{ \AA}^2$  (gegenüber  $6/1000 \text{ \AA}^2$  für die DBI des 23DMB1 bei  $T_r = 80^\circ\text{C}$ ). Für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und  $T_r = 155^\circ\text{C}$  liegt sie bei  $6/1000 \text{ \AA}^2$ .

$\text{CO}_2$ , bei  $155^\circ\text{C}$  adsorbiert, bewirkt keine Geschwindigkeitsveränderung der DBI des 44DMP1, falls Pyridin präadsorbiert wurde. Ohne Pyridinvorbelegung findet man eine kleine, aber deutliche Geschwindigkeitsverringering der DBI-Aktivität. Dies zeigt wieder einmal die deutliche Beteiligung der LEWIS-Zentren an der DBI, wenn man noch bedenkt, daß bei Pyridinpräadsorption sowohl die typischen linearen  $\text{CO}_2$ -Strukturen (an LEWIS-Zentren) verringert sind, als auch die ein- und zweizähnig gebundenen Carbonatstrukturen (17) (gebildet an den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der Oberfläche).

Für die CTI wird ein anderes Verhalten gegenüber Pyridin- und  $\text{CO}_2$ -Adsorption festgestellt: Pyridinadsorption bewirkt eine merkliche Vergiftung der CTI-Aktivität bei  $155^\circ\text{C}$  erst oberhalb einer Belegung von  $3/1000 \text{ \AA}^2$ .  $\text{CO}_2$  wirkt deutlich vergiftend auf die CTI. Es wird gefolgert, daß für die CTI andere Zentren, wohl basischer Art (z.B.  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), wirksam sind als für die DBI. Die obere Grenze der CTI-Zentrenkonzentration liegt für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und  $T_r = 155^\circ\text{C}$  bei  $7/1000 \text{ \AA}^2$ .

Die CTI bei 90° C an einem mit Pyridin vorbelegten Oxid wird durch hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (9/1000 Å<sup>2</sup>) stark beschleunigt. Es muß unter diesen Bedingungen ein veränderter CTI-Mechanismus angenommen werden.

### 3.3. Kinetische Deuterium-Isotopieeffekte

#### 3.3.1. 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 und 23DMB1

Die kinetischen Isotopieeffekte, erhalten durch abwechselndes Spritzen von deuteriertem und undeuteriertem 23DMB1 sind in den Abbildungen 35 bis 38 dargestellt. Sie wurden aus den Umsätzen über die beiden Gleichungen [12] und [13] errechnet.

SV hat keinen signifikanten Einfluß auf die i-Werte, allenfalls kann man ein schwaches Ansteigen vermuten. Die Ausheiztemperatur bewirkt ebenfalls keine Veränderung von i. Pyridinvergiftung läßt den i-Wert deutlich ansteigen: Erhöhung der Belegung von 0 auf 3 Pyridinmoleküle/1000 Å<sup>2</sup> bewirkt eine Erhöhung des i-Wertes von 2,45 auf 2,9, das bedeutet eine Steigerung um 18%.

Die quantitative Deutung eines kinetischen Isotopieeffektes ist schwierig, da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Gleichgewichtskonstanten K<sup>‡</sup> der Reaktion vom adsorbierten Ausgangszustand in den adsorbierten Übergangszustand ist. K<sup>‡</sup> wiederum ist durch das Verhältnis der Zustandssummen Q gegeben:  $K^{\ddagger} \sim Q^{\ddagger}/Q$ ;

ein ausschlaggebender Unterschied in den Zustandssummen liegt in der Schwingung der während der Reaktion dissoziierenden Bindung vor. Die Beiträge dieser Schwingung zu Q<sup>‡</sup> können recht klein sein, während sie zu Q vergleichsweise groß sein können. Da Q<sup>‡</sup> und Q sich beide auf den adsorbierten Zustand beziehen, kann man annehmen, daß Beiträge zu Q, die durch die Adsorption resultieren, in beiden Fällen etwa gleich groß sein werden. Dies sind die Überlegungen, die zu der im Kapitel 2.27 S. 33 vorgestellten Näherungsformel (88) führten.

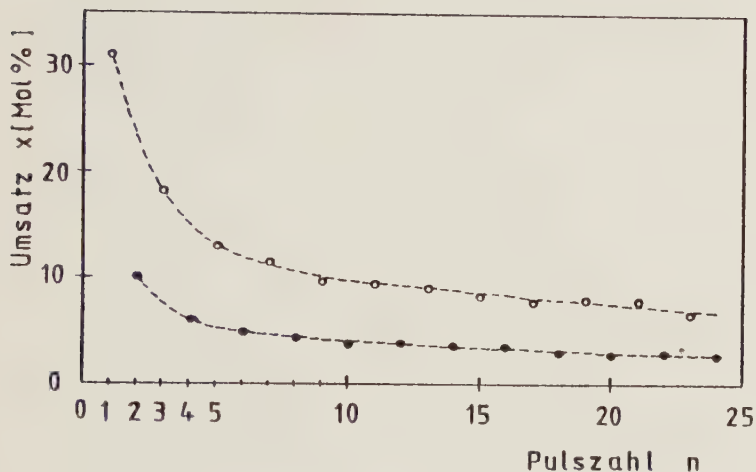


Abb. 35a: SV-Kurven, erhalten durch abwechselndes  
Spritzen von je  $2 \mu\text{l}$  23DMB1( $\circ$ ) u.  
3-d<sub>1</sub>-23DMB1( $\bullet$ );  $F = 30 \text{ ml/min}$ ;  
 $T_a = 300$ ,  $T_r = 80^\circ\text{C}$ ;  $W = 10.2 \text{ mg}$ ;

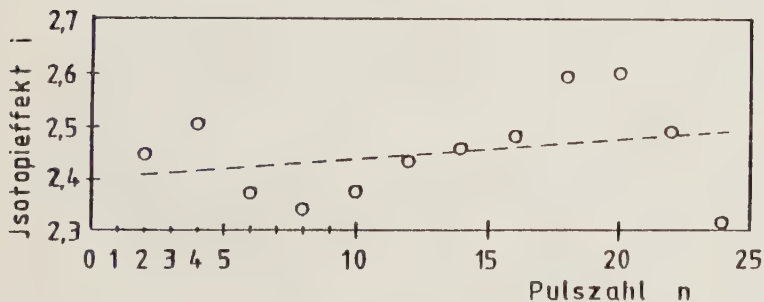


Abb. 35b: Korrigierter Isotopieeffekt  $i$ , errechnet  
aus den Werten in Abb. 35a

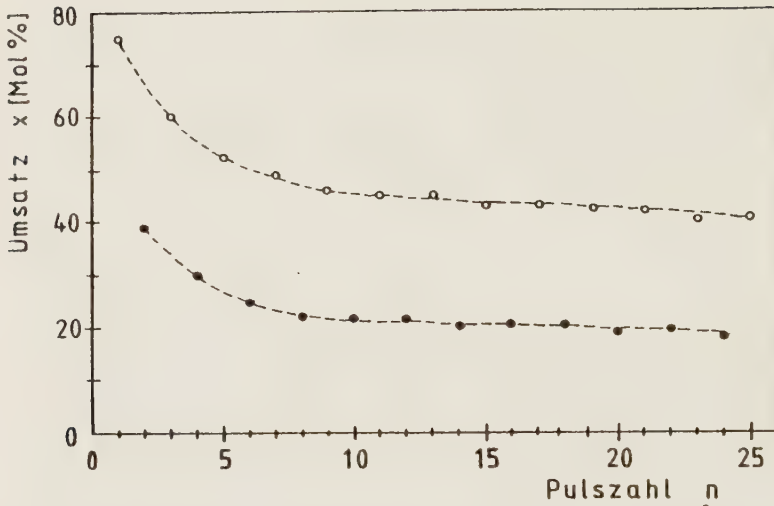


Abb.36a: SV-Kurven, erhalten durch abwechselndes  
Spritzen von je 2  $\mu$ l 23DMB1(○) u.  
3-d<sub>1</sub>-23DMB1(●); F = 30 ml/min;  
T<sub>a</sub> = 500, T<sub>r</sub> = 80°C; W = 10.2 mg

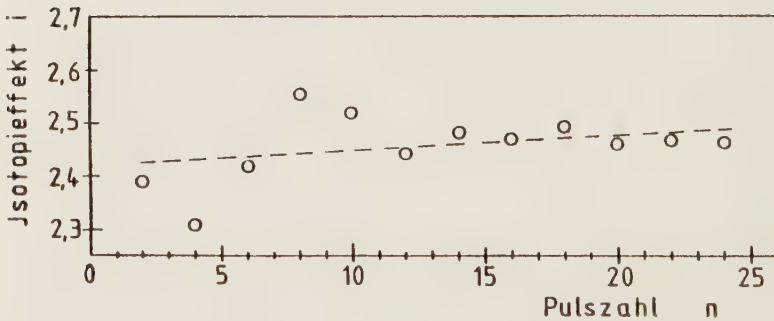


Abb.36b: Korrigierter Isotopieeffekt i, errechnet  
aus den Werten in Abb.36a

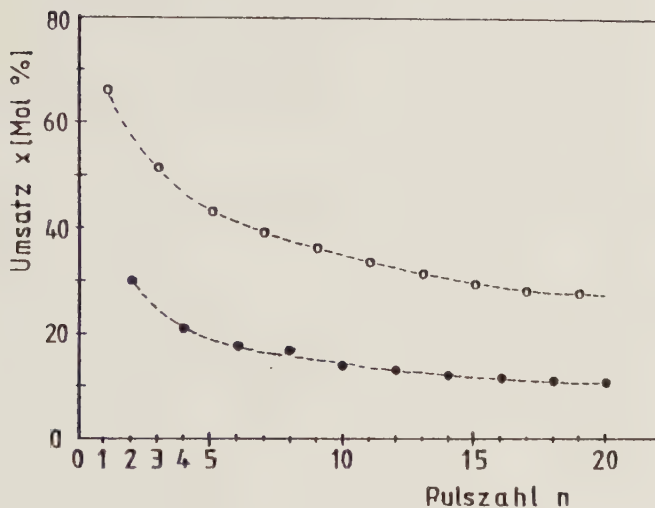


Abb. 37 a : SV-Kurven, erhalten durch abwechselndes Spritzen von je 2  $\mu$ l  
 $^{23}\text{DMB1}(\circ)$  u.  $3\text{-d}_1\text{-}^{23}\text{DMB1}(\bullet)$ ;  
 $T_{\text{A}} = 500$ ,  $T_{\text{R}} = 80^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{Y}} = 1/1000 \text{Å}^2$ ;  
 $W = 10.2 \text{ mg}$ ;  $F = 30 \text{ ml/min}$

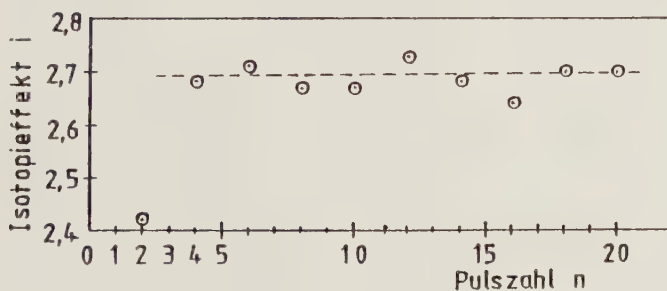


Abb. 37 b : Korrigierter Isotopieeffekt i, errechnet aus den Werten in Abb. 37 a

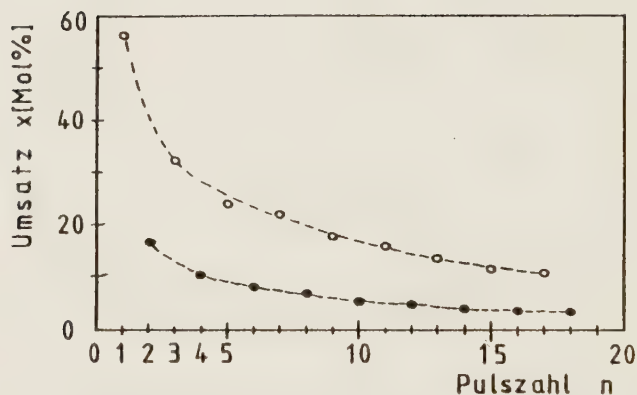


Abb. 38a: SV-Kurven, erhalten durch abwechselndes Spritzen von je  $2 \mu\text{l}$  23DMB1(○) u. 3-d<sub>1</sub>-23DMB1(●);  $T_a = 500$ ,  $T_r = 80^\circ\text{C}$ ;  $P_y = 3.1/10^3 \text{Å}^2$ ;  $W = 10.2 \text{ mg}$ ;  $F = 30 \text{ ml/min}$

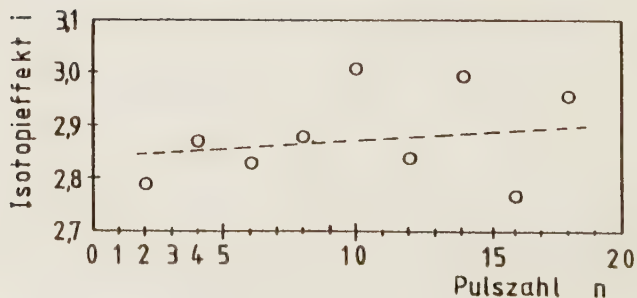


Abb. 38b: Korrigierter Isotopieeffekt  $i$ , errechnet aus den Werten in Abb. 38a

Werden Nullpunktsenergiedifferenzen des Übergangszustandes vernachlässigt- sie sind in jedem Fall kleiner als im Grundzustand- so errechnet sich mit der Nullpunktsenergiedifferenz von etwa 1,1 bis 1,2 kcal/Mol (88) zwischen der C-H- und der C-D-Bindung im Grundzustand bei 80°C ein Isotopieeffekt von 4,8 bis 5,6. D.h. etwa 50% des maximal möglichen Isotopieeffektes werden erreicht. Die fehlenden 50% können erklärt werden durch Beiträge der Nullpunktsenergie im Übergangszustand, so daß die Bindung im Übergangszustand als nicht vollständig gespalten angesehen werden muß, bzw. kein symmetrischer Übergangszustand vorliegt, wenn man das 3-Zentrenmodell(96) zugrunde legt(S.116). CORADO u. Mitarbeiter finden( $T_a=300^{\circ}\text{C}$ ,  $T_r=100-130^{\circ}\text{C}$ ) 38-54% des maximal möglichen i-Wertes(7).

### 3.3.2. 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 und 44DMP1

Durch Pulsgrößenvariation wurden bei verschiedenen Ausheiztemperaturen und Pyridinvorbelegungen ( $q_0k$ )<sup>rel</sup>- und  $b^{\text{rel}}$ -Werte erhalten(Abb. 39-42). Mit den Gleichungen[13] und[14] errechnen sich daraus die Isotopieeffekte i. Sie sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Erhöhung der Ausheiztemperatur von 300° auf 690°C läßt i geringfügig ansteigen. Signifikant ist der Anstieg des i-Wertes bei der hohen Pyridinbelegung von  $4.9/1000 \text{ \AA}^2$ : Der Wert 3.2 stellt etwa 80% des maximal erreichbaren Isotopieeffektes bei 155°C dar, und man kann sagen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die C-D-Bindungslösung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist und im Übergangszustand weit fortgeschritten ist. Der Zustand des 44DMP-Moleküls im Übergangszustand scheint also durch hohe Pyridinvorbelegung in Richtung einer stärker ionisierten Spezies (vermutlich mit allylanionischer Partiaalladung) verschoben zu werden, bzw. in Richtung eines mehr symmetrischen Übergangszustandes, wenn man das 3-Zentrenmodell(96) zugrunde legt(S.116).

Diese und die folgenden Diskussionen der Isotopieeffekte beruhen auf der vereinfachenden Betrachtung lediglich des Ausmaßes der C-D-Bindungsspaltung im Übergangszustand. Die Ergebnisse der Betrachtungen variieren stark, je nachdem, wie ausgedehnt man die für die Reaktion maßgebenden Molekülbereiche in der Betrachtung ansetzt. Nimmt man z.B. das Dreizentrenmodell  $C \cdots H \cdots O$  als für die energetische Lage des Übergangszustandes wesentlich an, so kommt man bei der Interpretation der Größe des beobachteten i-Wertes zu etwas anderen Aussagen: Ein großer Isotopieeffekt sollte demnach dann beobachtet werden, wenn ein symmetrischer Übergangszustand vorliegt ( $C \cdots H \cdots O$ ), während die beiden anderen Extreme  $C \text{---} H$  O und  $C$  H  $\text{---} O$  als Übergangszustände zu niedrigen Isotopieeffekten führen sollten (96). Bezieht man weitere Molekülbereiche in die Betrachtungen mit ein, z.B. den Grad der Protonaddition an  $C_1$  (und demnach auch der Oberflächen-OH-Spaltung) und das Ausmaß der Doppelbindungsverschiebung im Übergangszustand, so wird die Argumentation außerordentlich kompliziert.

Tabelle 9: Kinetische Deuterium-Isotopieeffekte bei der Isomerisierung von 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 und 44DMP1 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen und Pyridinbelegungen bei T<sub>r</sub> = 155°C

| T <sub>a</sub> | W    | Py  | i    | 100i/i <sub>max</sub> (%) |
|----------------|------|-----|------|---------------------------|
| 690            | 1.2  | 4.9 | 3.2  | 83.5                      |
| 690            | 1.2  | 2   | 1.45 | 38                        |
| 690            | 0.12 | -   | 1.37 | 36                        |
| 300            | 0.12 | -   | 1.17 | 30.5                      |

### 3.3.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die Spaltung der allylischen C-H-Bindung ist bei beiden Olefinen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Während der i-Wert (ohne Pyridinvorbelegung) beim 23DMB1 bei ca. 50% des theoretisch erreichbaren Wertes liegt, erreicht man mit 44DMP1 nur 30- 36% des theoretisch möglichen Wertes.

Pyridinbelegung erhöht die i-Werte schwach (bei der 23DMB1-Reaktion) bzw. stärker bei der 44DMP1-Reaktion.

Erhöhung von T<sub>a</sub> von 300° auf 690°C bewirkt bei der 44DMP1-Reaktion eine geringe Steigerung von 30% auf 36% des theoretisch möglichen i-Wertes, während T<sub>a</sub>-Erhöhung von 300° auf 500°C bei der 23DMB1-Reaktion keine sichtbare i-Veränderung zur Folge hat. Eine Diskussion dieser Tatsachen wird dadurch erschwert, daß bei der 23DMB1-Reaktion der intramolekulare Mechanismenanteil nahezu unabhängig von T<sub>a</sub> ist, während<sup>er</sup> bei der 44DMP1-Reaktion mit steigendem T<sub>a</sub> stark ansteigt (siehe dazu die Ausführungen in Kapitel 3.4. S.122 , sowie Kapitel 3.5.3. S.162 ). Dies könnte mit ein Grund dafür sein, daß T<sub>a</sub>-Steigerung eine zwar kleine doch deutliche Erhöhung des i-Wertes bei der 44DMP1-Reaktion bewirkt, während T<sub>a</sub> bei der 23DMB1-DBI keinen Einfluß auf den

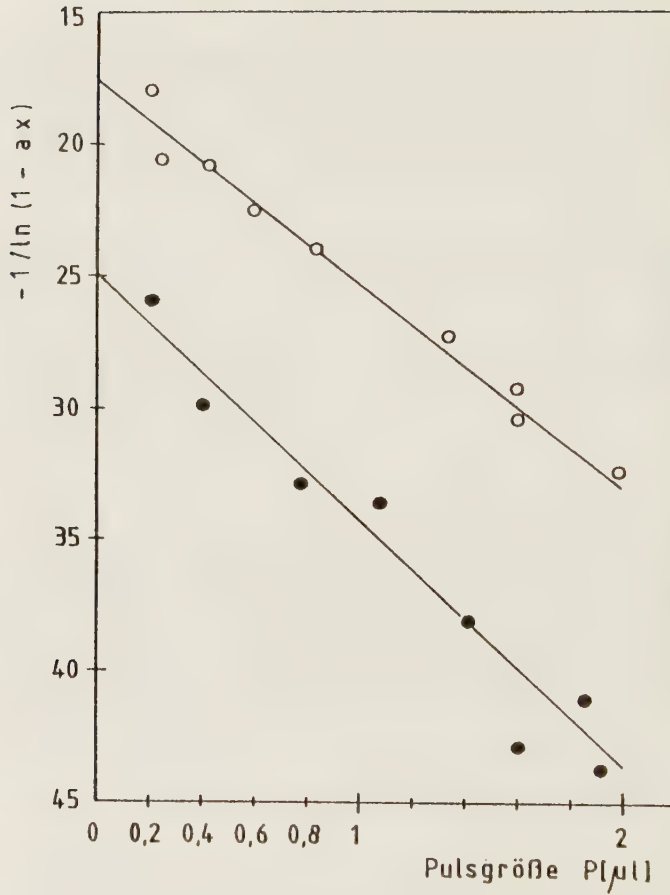


Abb. 39: Pulsgrößenabhängigkeit der DBI-Aktivität für 44DMP1(○) u.

3-d<sub>2</sub>-44DMP1(●);

$T_a = 300, T_r = 155^\circ C$ ;

$W = 120 \text{ mg}$ ;  $F = 70 \text{ ml / min}$

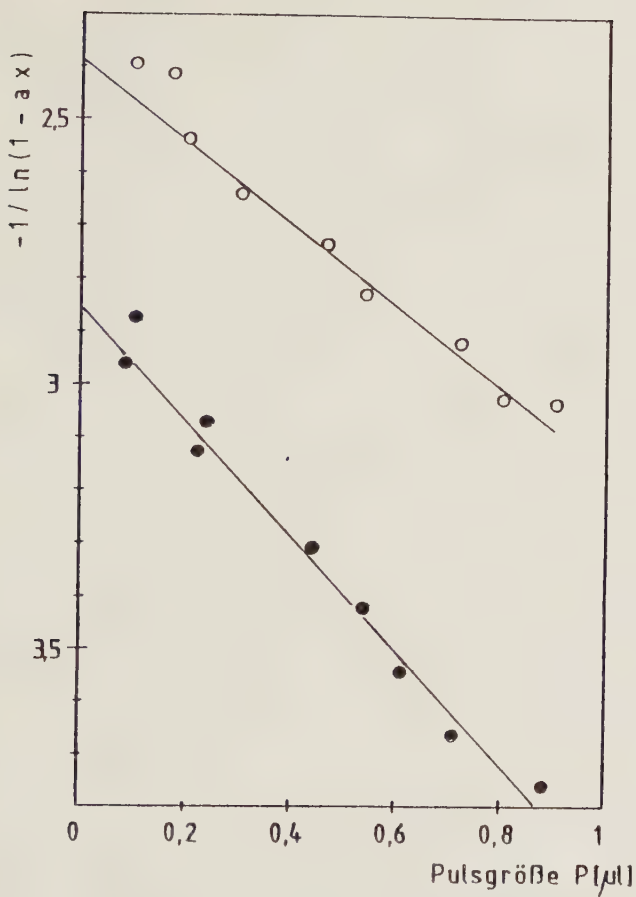


Abb.40: Pulsgrößenabhängigkeit der DBI-Aktivität für  $^{44}\text{DMP1}$  (○) u.  $3\text{-d}_2\text{-}^{44}\text{DMP1}$  (●);  
 $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  
 $W = 120$  mg;  $F = 70$  ml / min

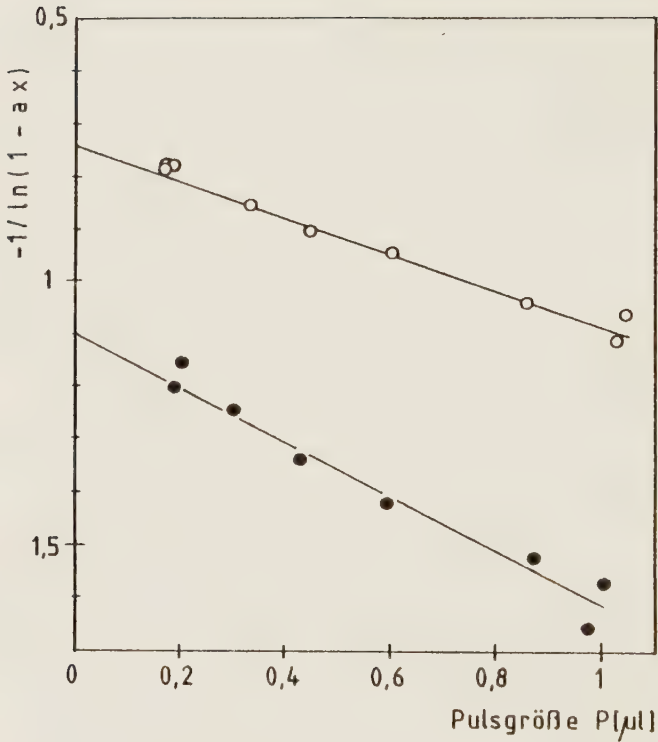


Abb.41: Pulsgrößenabhängigkeit der DBI-Aktivität für  $^{44}\text{DMP1}$  (○) u.  $3\text{-d}_2\text{-}^{44}\text{DMP1}$  (●);  $P_y = 2 / 1000 \text{ Å}^2$ ;  $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  $W = 1.2 \text{ g}$ ;  $F = 70 \text{ ml/min}$

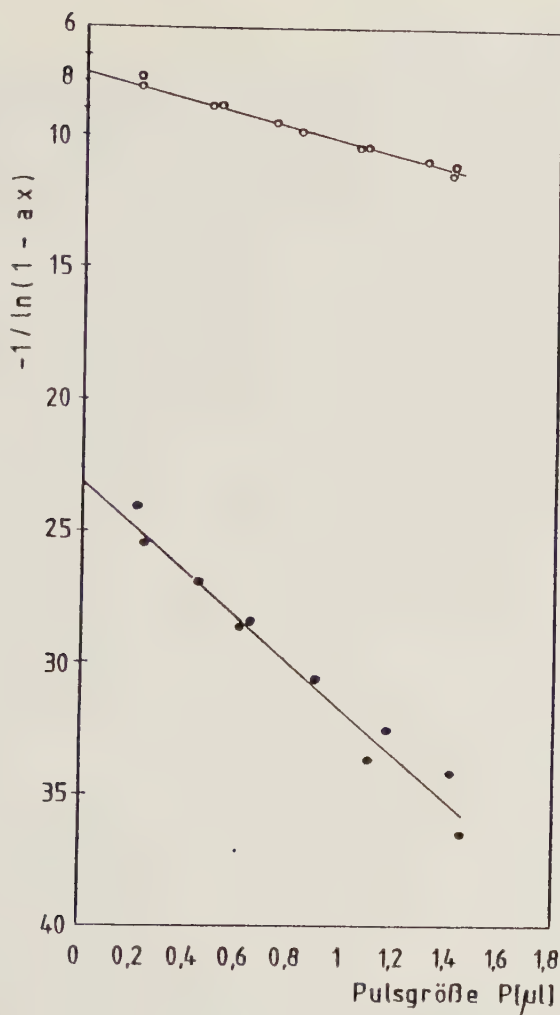


Abb.42: Pulsgrößenabhängigkeit der DBI-Aktivität für 44DMP1 (○) u. 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 (●);  
 $P_y = 4.9 / 1000 \text{ Å}^2$ ;  
 $T_a = 690$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ;  
 $W = 1.2 \text{ g}$ ;  $F = 70 \text{ ml/min}$

i-Wert hat.

Ebenfalls denkbar wäre eine bei höherem  $T_a$  bezüglich der i-Werte verbreiterte Zentrenverteilung. Das summarische Resultat eines erhöhten  $T_a$  wäre ein gemessener i-Wert mittlerer Größe, und eventuelle starke Veränderungen, die sich im mikroskopischen Bereich gegenüber einer Ausheiztemperatur von  $T_a = 300^\circ\text{C}$  abgespielt haben, würden sich im i-Wert nicht widerspiegeln. Es wäre nach den Pyridinvergiftungsergebnissen bezüglich der i-Werte zu fordern, daß Pyridinbelegung zunehmend Zentren mit niedrigen i-Werten vergiftet und solche mit hohen i-Werten intakt läßt, event. zusätzlich noch durch induktive Effekte die Basizität der basischen Oberflächenatome bzw. -atomgruppen erhöht, den zuvor schon diskutierten allyl-anionähnlichen Charakter des Übergangszustandes und somit das Ausmaß der Bindungsspaltung im Übergangszustand fördert, mithin den i-Wert erhöht.

Der generell höhere i-Wert bei der 23DMB1-Reaktion könnte mit der erleichterten Bildung eines tert. -carbokation-ähnlichen Gebildes durch aktivierende Chemisorption an Säure-Zentren verbunden werden. Immerhin bewirkt die Methyl- und Isopropylgruppe im nicht adsorbierten Grundzustand des 23DMB1 eine starke negative Partiaalladung am  $C_1$ -Atom (91), die durch nucleophile Ladungsverschiebung auf ein Säurezentrum eine solche tertiäre positive Partialladung am adsorbierten Molekül entstehen lassen könnte. Im Übergangszustand der DBI wäre damit eine relativ weitgehende allylische C-H-Bindungsspaltung zunächst unter Abbau der tertiären positiven Partiaalladung, sodann unter Aufbau einer nur schwachen oder gar keiner negativen allyl-anion-ähnlichen Partiaalladung möglich, welches den höheren i-Wert verständlich machen würde. Ebenfalls erklärt wäre durch die Annahme eines carbenium-ähnlichen Adsorptionszustandes die ausgeprägte Polymerisationsneigung des 23DMB1 -im Gegensatz zum 44DMP1- an der Oxid-Oberfläche.

3.4. Massenspektrometrische Untersuchungen mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1  
Es wird angenommen, daß bei der DBI ein allylischer Wasserstoff unter gleichzeitiger oder konzertierter oder vor- oder nachgelagerter Verschiebung der Doppelbindung (1-3-Wanderung) wandert. Wird der allylische Wasserstoff durch Deuterium ersetzt, so sollte man durch Deuteriumverlustmessungen an den Produkten die direkte 1-3-D-Wanderung (intramolekularer Mechanismus) von der indirekten Wasserstoffverschiebung, bei der das allylische Deuterium an die Oberfläche geht und ein anderes Wasserstoffatom (aus einer Oberflächen-OH-Gruppe) drei C-Atome weiter in der Kette addiert wird (intermolekularer Mechanismus), unterscheiden können. Dieser Versuch wurde unternommen. In den Abbildungen 43, 44, 46 sind die prozentualen Deuteriumverteilungen bei den drei Ausheiztemperaturen  $T_a = 300^\circ$ ,  $500^\circ$  und  $690^\circ\text{C}$  als Funktion der Pulszahl  $n$  dargestellt und zwar sowohl im Produkt-2-Olefin (a) als auch im Produkt-1-Olefin (b).

Alle Versuche wurden mit  $W = 10,2\text{mg}$ ,  $F = 30\text{ ml/min}$ ,  $P = 2\text{ }\mu\text{l}$  und  $T_r = 80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Abbildungen 45 und 47 zeigen den Einfluß von Pyridinvorbelegungen. In Abb. 48 sind die aus den Deuteriumverteilungen errechneten  $\varepsilon$ -Werte ( $\varepsilon = 100 D_1/D_1 + D_0$ ) gegen die Pulszahl aufgetragen. Parameter sind die Ausheiztemperatur  $T_a$  und die Pyridinvorbelegung Py. Abszisse ist in diesen Diagrammen die Pulszahl  $n$ , so daß der Einfluß von SV-Prozessen auf die Deuteriumverteilung des 2-Olefins (und somit auch auf  $\varepsilon$ ) erkennbar wird. Dieser Einfluß ist in allen behandelten Fällen gering (relatives Absinken von  $\varepsilon$  nur  $\approx 12\%$ ), aber doch deutlich erkennbar. Im 1-Olefin sind die Abhängigkeiten teilweise größer, z.B. in Abbildung 44b, wo der d<sub>2</sub>-Anteil des 1-Olefins durch SV auf etwa 50% des anfänglich vorhandenen Anteils sinkt. Bei der Interpretation der mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 erhaltenen Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß auf Grund der hohen Reaktivität

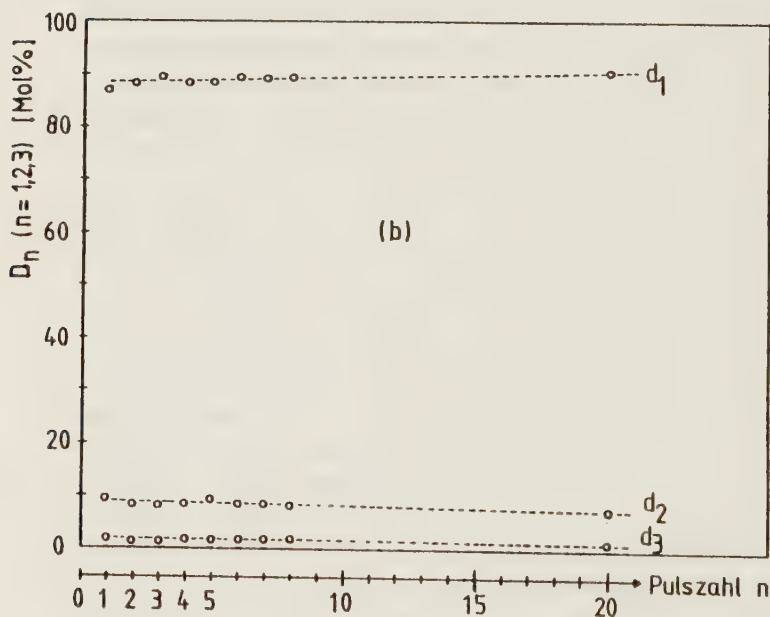
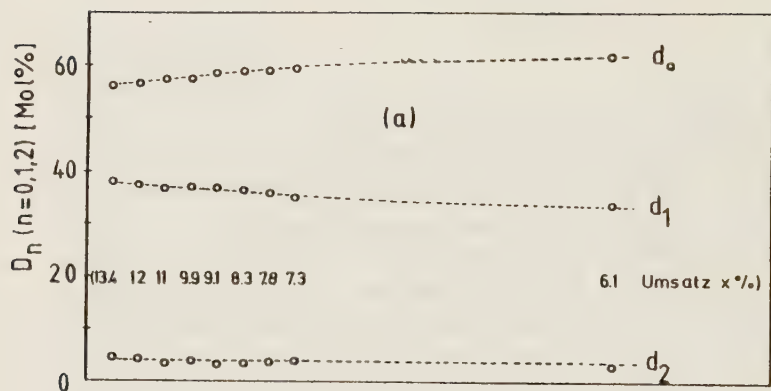


Abb.43 a u. b: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -23DMB2-  
Produktolefin(a) u. im  $d_n$ -23DHB1-  
Produktolefin(b) für  $T_a = 300^\circ\text{C}$

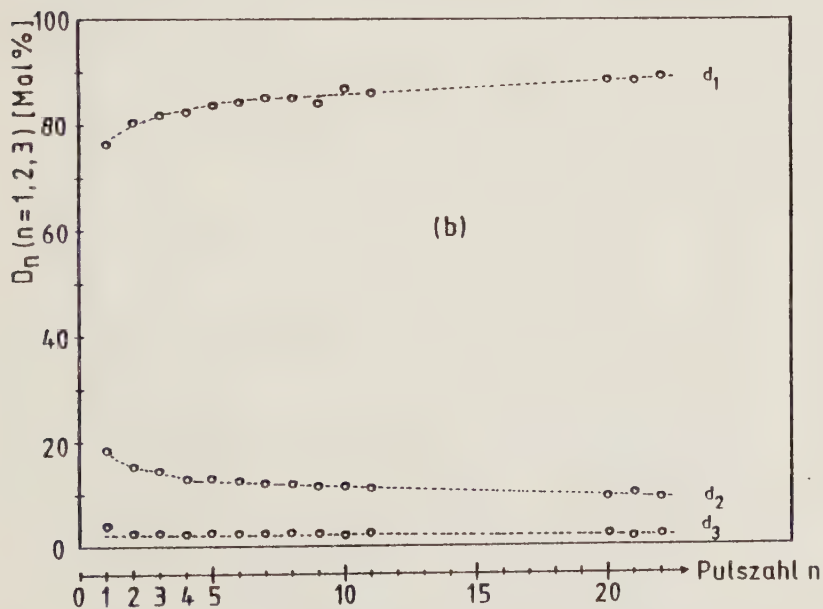
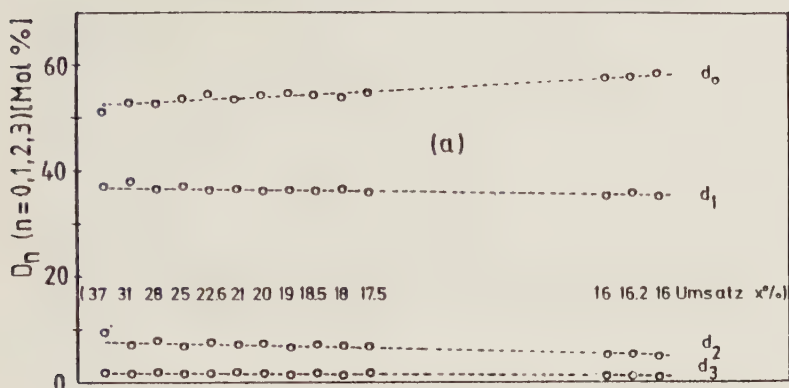


Abb. 44 a u. b: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -23DMB2-Produktolefin(a) u. im  $d_n$ -23DMB1-Produktolefin(b) für  $T_a = 500^\circ\text{C}$

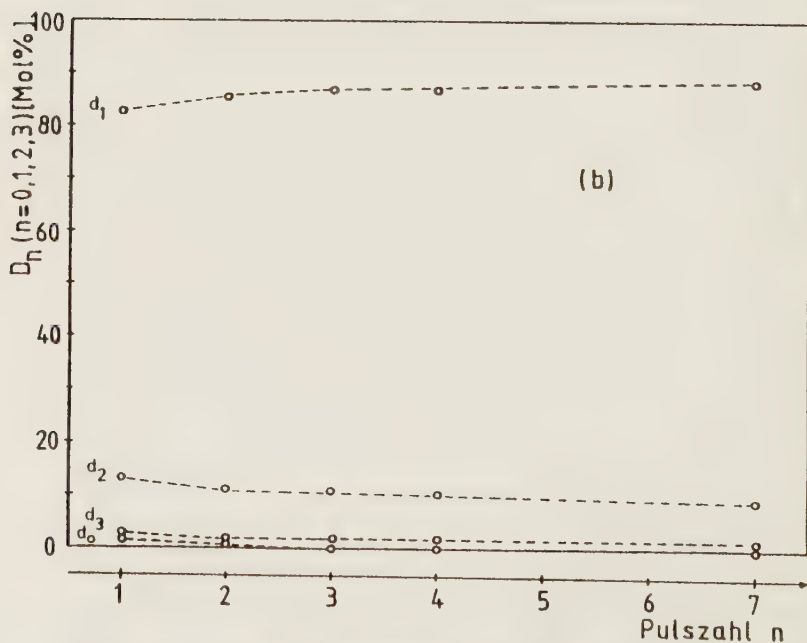
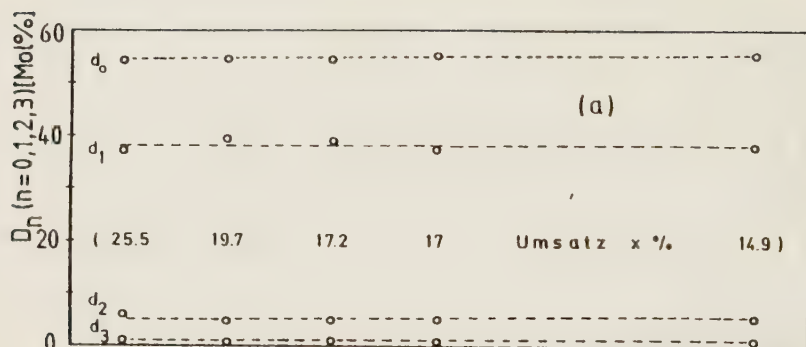


Abb.45 a u. b: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -23DMB2-Produkt-olefin(a) u. im  $d_n$ -23DMB1-Produktolefin(b) für  $T_a = 500^\circ\text{C}$ ,  $P_y = 3.1 / 1000 \text{ Å}^2$

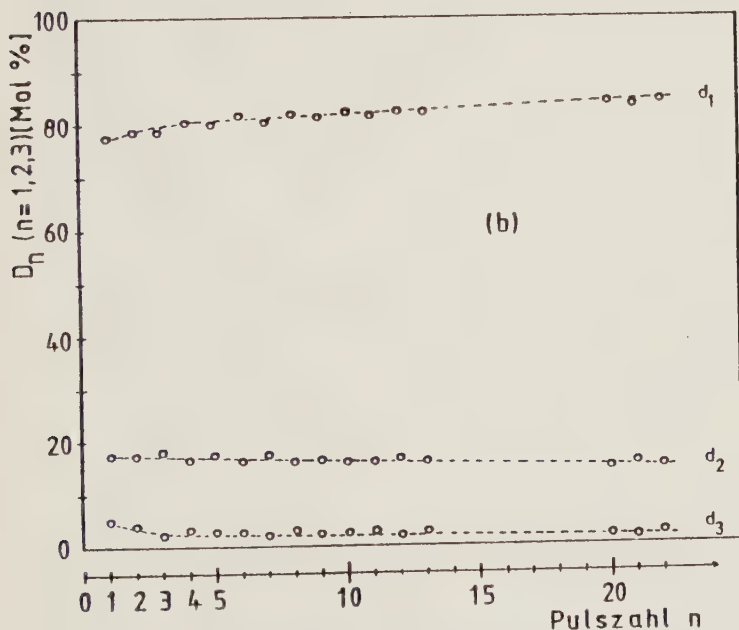
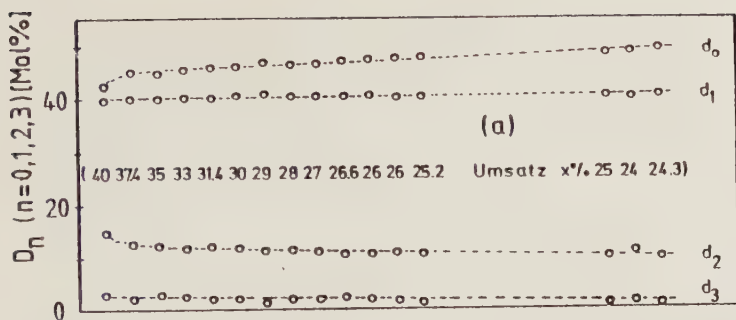


Abb.46 a u. b: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -23DMB2-Produktolefin(a) u. im  $d_n$ -23DMB1-Produktolefin(b) für  $T_a = 690^\circ\text{C}$

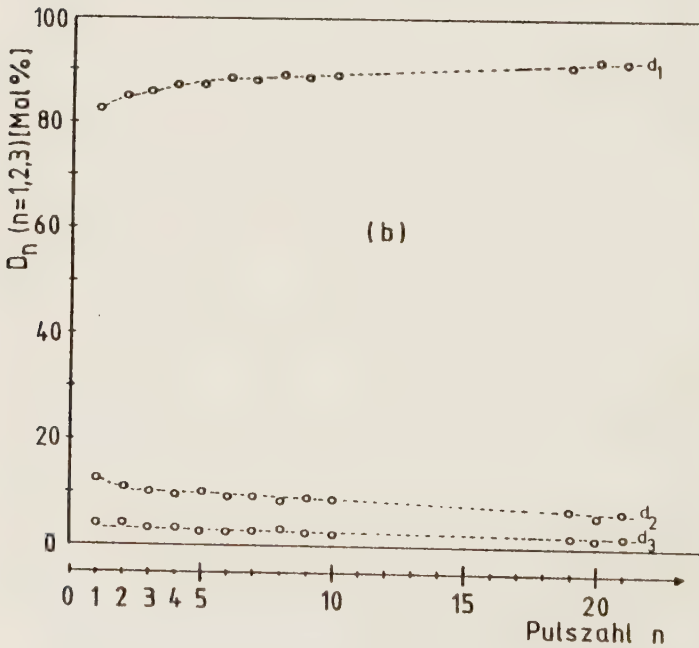
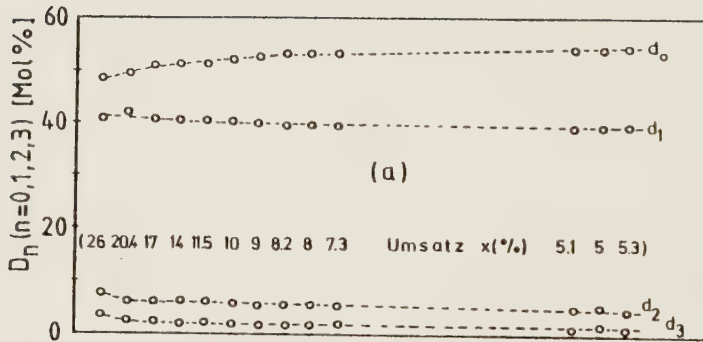


Abb.47a u. b: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -23DMB2-Produktolefin(a) u. im  $d_n$ -23DMB1-Produktolefin(b) für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  u.  $P_y = 4.9 / 1000 \text{ Å}^2$

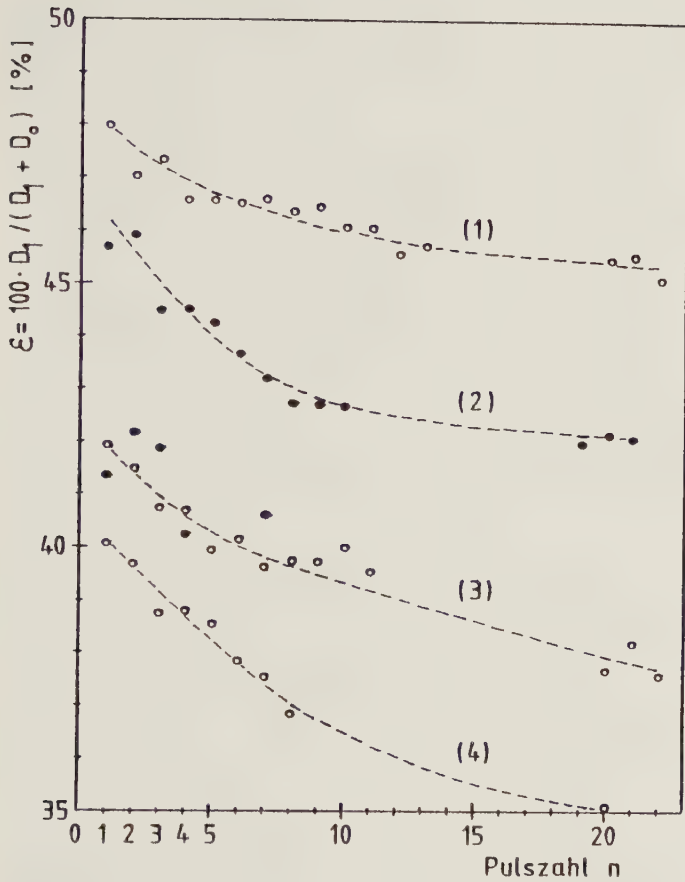


Abb. 48:  $\varepsilon$  bei der 23DMB1-DBI als Funktion der Pulszahl;

(1)  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ; (2)  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ,  $P_y = 4.9/10^3 \text{ A}^2$ ;  
 (3)  $T_a = 500^\circ\text{C}$ , ( $\bullet$ )  $P_y = 3.1/10^3 \text{ A}^2$ ;  
 (4)  $T_a = 300^\circ\text{C}$

dieses Substrates nur eine kleine Katalysatormenge und damit eine kleine Oberfläche (von etwa 1,6 qm) zum Einsatz gelangen konnte. Überschlagsmäßig würde durch einen 20%igen Umsatz eines einzigen 2  $\mu$ l-Pulses (bei ca. 50%igem intermolekularen Umsatz unter D-Verlust) sämtliche OH-Gruppen der Oberfläche etwa 3 mal vollständig deuteriert werden; d.h. die Bestimmung der Mechanismenanteile wäre auch nicht annähernd mehr möglich, wenn hier nicht der Umstand zu Hilfe käme, daß, wie es auch durch den Substituenteneffekt auf die DBI-Geschwindigkeit nach (18) zu erwarten ist, durch die um Größenordnungen schnellere 1-1-Isomerisierung und den vinylischen Wasserstoffaustausch die durch die langsamere intermolekulare 1-2-Isomerisierung an die Oberfläche gelangten D-Atome "praktisch sofort" in 23DMB1 eingebaut würden, und somit die Oberfläche sich 1-2-doppelbindungsisomerisierendem 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 zu "jeder Zeit frisch protoniert" präsentiert.

Die Ergebnisse stützen diese Interpretation. In einem bestimmten Ausmaß, das gleichsinnig mit dem Umsatz der 1-2-Isomerisierung ansteigt, werden zwei- und dreifach deuterierte 1-Olefine gebildet. Nennenswerte Mengen an neu entstehendem d<sub>0</sub>-1-Olefin werden nicht beobachtet (d<sub>0</sub> < 1%). Die zwei- und dreifach deuterierten 1-Olefine können also auch nicht wesentlich durch Rückisomerisierung des 2-Olefins entstanden sein, da dann aus dem hohen Anteil an entstandenem d<sub>0</sub>-2-Olefin durch die intra- und auch intermolekulare 2-1-Rückisomerisierung doch auch größere Mengen an d<sub>0</sub>-1-Olefin gebildet würden. Abgesehen davon sind die Umsätze niedrig genug, um eine ins Gewicht fallende Rückisomerisierung zu verhindern (13.4 bis 6% für T<sub>a</sub> = 300°C; 37 bis 16% für T<sub>a</sub> = 500°C; 40 bis 25% für T<sub>a</sub> = 690°C; 25 bis 15% für T<sub>a</sub> = 500°C, Py = 3.1; 26 bis 5% für T<sub>a</sub> = 690°C, Py = 4.9). Durch die intermolekulare 1-2-Isomerisierung (unter D-Verlust) von durch AV gebildetem d<sub>2</sub>-1-Olefin wird der ursprünglich gebildete d<sub>1</sub>-2-Olefin-Anteil geringfügig

erhöht, während der  $d_0$ -2-Olefin-Anteil nicht verfälscht wird. Zur Abschätzung dieses Fehlers wird der Gesamtumsatz in 2 Anteile aufgeteilt: Einen 1. Anteil, der das ursprüngliche Mechanismenverhältnis widerspiegeln und einen 2. Anteil, der die Folgen der "Nachisomerisierung" des gebildeten  $d_2$ -1-Olefins überschlagsmäßig zeigen soll. Bei einem angenommenen 1. Umsatz von 40% und einem Mechanismenverhältnis von 1:1 ergibt sich überschlagsmäßig (wenn das verbleibende  $d_1$ -1-Olefin alles abgegebene Deuterium aufnimmt und seinerseits mit einem Mechanismenverhältnis von 1:1 zu 40% "nachisomerisiert") ein Gesamtumsatz von 64% und anstelle eines  $\varepsilon$ -Wertes von 50% ein solcher von 60% intramolekularen Anteil. Doch wird die "Nachisomerisierung" niemals auch so groß sein wie die "Primärisomerisierung", da der zur Nachisomerisierung benötigte Reaktand (das  $d_2$ -1-Olefin) ja erst während der Isomerisierung entsteht.

Mit der Annahme einer nur 20%igen "Nachisomerisierung" erhält man einen Gesamtumsatz von 52% und einen  $\varepsilon$ -Wert von 55% anstelle des richtigen von 50%.

Diese überschlagsmäßigen Betrachtungen zeigen, daß bei den experimentellen Umsätzen, die größtenteils wesentlich kleiner als ca. 35% sind, die Vergrößerung des  $\varepsilon$ -Wertes geringfügig ist, und mit weniger als 5% (relativ) sicher erfaßt ist. Die geringen Unterschiede der  $\varepsilon$ -Werte bei den einzelnen Ausheiztemperaturen (Abb.48) werden unter Berücksichtigung des eben diskutierten Fehlers noch geringfügig kleiner. Das Absinken des  $\varepsilon$ -Wertes mit der SV (also mit fallendem  $x$ ) mag zu einem kleinen Teil ebenfalls mit dem Einfluß dieses Fehlers erklärt werden; er reicht jedoch nicht aus, um den Einfluß von  $T_a$  und SV auf  $\varepsilon$  vollständig zu erklären.

Der Einfluß der drei Größen  $T_a$ , SV,  $P_y$  auf den intramolekularen Mechanismenanteil ist nur gering, aber doch deutlich erkennbar: Mit steigender Ausheiztemperatur steigt  $\varepsilon$ ; Vergiftungen, ob SV durch Olefin, oder basische

Vergiftung durch Pyridin, lassen  $\xi$  abfallen. LEWIS-Säure-Zentren scheinen somit bevorzugt sowohl am postulierten intramolekularen Mechanismus als auch am SV-Vorgang beteiligt zu sein.

### 3.5. Massenspektrometrische Versuche mit 3-d<sub>2</sub>-44DMP1

#### 3.5.1. Isomerisierung bei 155°C

##### 3.5.1.1. Aktivierung bei 690°C

Die Abbildungen 49, 50, 51 zeigen die Ergebnisse eines Versuches für W = 120 mg und P = 3 µl. In Abbildung 49 sind auf der Ordinate die prozentualen Anteile D<sub>n</sub> (n=0 bis 4) der einzelnen Deuterierungsstufen des 44DMP2 aufgetragen. Die Abszisse zeigt die Pulszahl linear ansteigend. Zusätzlich sind dort noch die He-Fluß-Geschwindigkeit und der erreichte Umsatz x mit angegeben. Als Puls 5 und 6 wurde undeutertes 44DMP1 gespritzt. Zwischen Puls 7 und 8 wurde 150 torr CO<sub>2</sub> eingespeist und 1 min nach Beendigung der Einspeisung Puls 8 gegeben. Puls 9 erfolgte 30 min nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Einspeisung.

Abbildung 51 zeigt das sich aus den D<sub>2</sub>- und D<sub>1</sub>-Anteilen errechnende  $\xi$ , und Abbildung 50 die prozentuale Deuteriumverteilung im 44DMP1 (Eduktolefin).

Die Verhältnisse sind außerordentlich verwickelt, bedingt durch vorgelagerte Deuteriumaustauschvorgänge (AV) im 1-Olefin und vermutlich (nachgelagerte) auch im gebildeten 2-Olefin (Abb. 49,50). Allylischer Wasserstoff (Deuterium) wird mit H oder D aus weiterem 1-Olefin schnell ausgetauscht. Die Summe aus d<sub>1</sub>- und d<sub>0</sub>-1-Olefin ist annähernd so groß wie die Summe aus d<sub>3</sub>- und d<sub>4</sub>-1-Olefin: d<sub>1</sub>- + d<sub>0</sub>-1-Olefin ist nur um etwa 1,5% bis 7% größer (Puls 1 bis 4) als die Summe aus d<sub>3</sub>-und d<sub>4</sub>-1-Olefin (Abb. 50). Die im 1-Olefin fehlenden Deuteriumatome müssen im höher deuterierten 2-Olefin (trans + cis) und/oder im irreversibel adsorbierten Olefin (SV) und/oder in Oberflächen-OD-Gruppen gesucht werden.

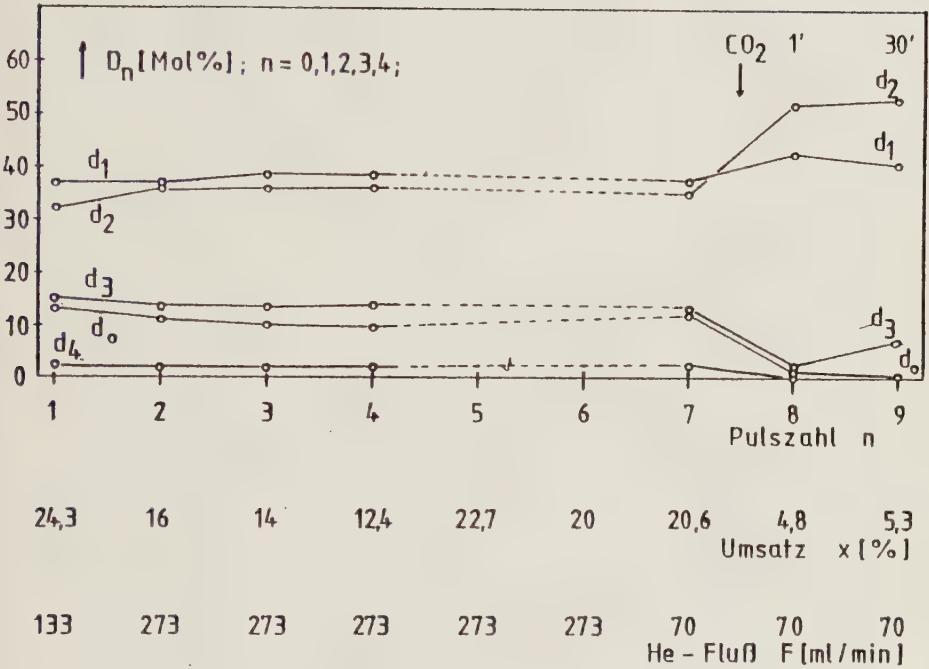


Abb. 49: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DHP2-Produktolefin in Abhängigkeit von Pulszahl, Umsatz u. He-Fluß für  $W = 120$  mg u.  $P = 3$   $\mu$ l; CO<sub>2</sub>-Gabe zwischen dem 7. u. 8. Puls

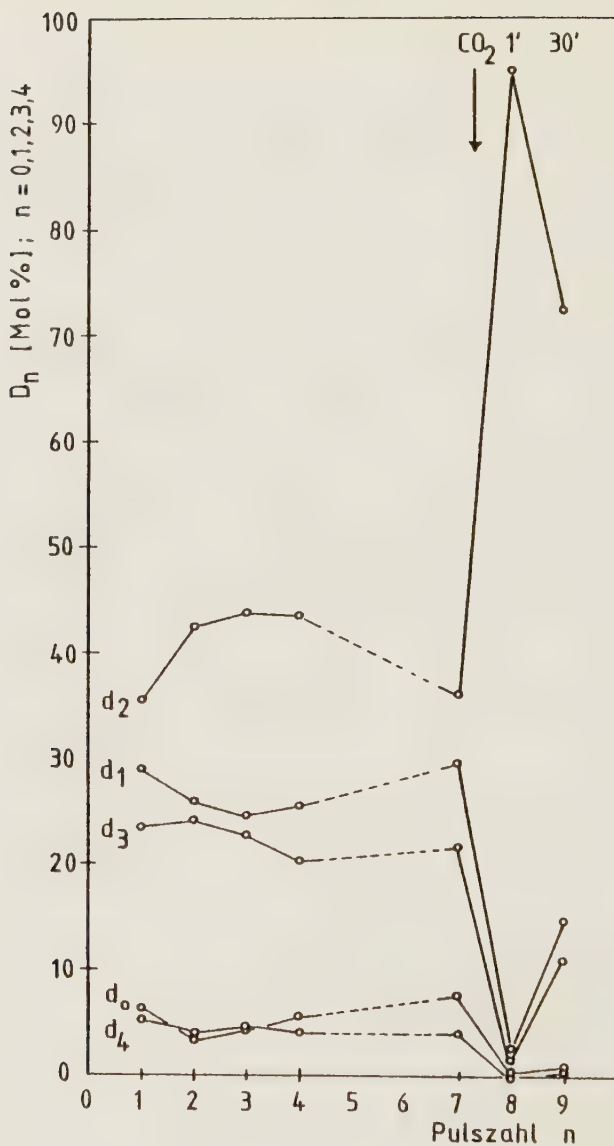


Abb. 50: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP1-  
Produktolefin

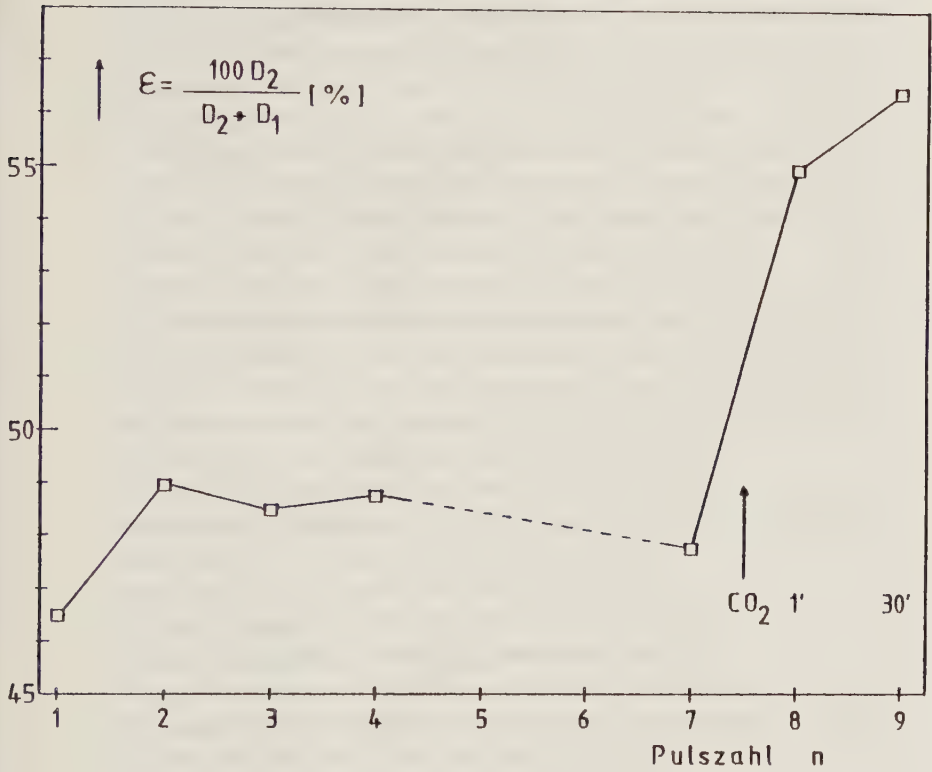


Abb.51:  $\epsilon$ -Werte für die 44DMP1-DBI aus Abb.49

Der überwiegende Prozentsatz an höher ( $d_3$ -,  $d_4$ -) und niedriger ( $d_0$ -,  $d_1$ -) deuteriertem 1-Olefin kann mit einem H-D-Austausch zwischen den 1-Olefinen erklärt werden. Diese AV verändern das Ausgangsolefin (Edukt) bezüglich der D-Verteilung, und somit gibt der ermittelte  $\xi$ -Wert des 2-Olefins nicht mehr ausreichend genau das Mechanismenverhältnis wieder. Das durch AV gebildete  $d_1$ -44DMP1 erhöht durch intramolekulare DBI den Anteil an  $d_1$ -44DMP2, wogegen der  $d_2$ -44DMP2-Anteil durch intermolekulare DBI des durch AV gebildeten  $d_3$ -44DMP1 erhöht wird. Bei einem etwa gleich großen Anteil von  $d_1$ - und  $d_3$ -44DMP1 am 1-Olefinmisch und einem Mechanismenverhältnis von etwa 1:1 sollten diese Verfälschungen des  $\xi$ -Wertes sich etwa aufheben.

Daß diese Abschätzung des Einflusses von D- ausgetauschtem 1-Olefin auf  $\xi$  zutreffend ist, zeigt die  $CO_2$ -Vergiftung. Die  $CO_2$ -Vergiftung hat zwei Effekte: Zum einen werden die AV im 1-Olefin drastisch reduziert (Abb.50), zum anderen wird aber auch der  $\xi$ -Wert spezifisch erhöht und nicht etwa nur als Folge der Reduzierung der AV im 1-Olefin. Dies sieht man klar an Puls-Nr.9, der 30 min nach Beendigung der  $CO_2$ -Einspeisung gegeben wurde. Als Folge der 30-minütigen  $CO_2$ -Desorption haben sich die Zentren der AV knapp zur Hälfte wieder regenerieren können (Abb.50, Puls 9), ohne daß gleichzeitig der  $\xi$ -Wert wieder gefallen wäre (Puls 9, Abb.51).

Sekundäre AV im 2-Olefin sind damit jedoch nicht abgeschätzt, und es besteht der berechnete Verdacht, daß der  $\xi$ -Wert (vor der  $CO_2$ -Gabe) durch solche sekundären AV im 2-Olefin erniedrigt wurde, und zwar wohl hauptsächlich durch Erhöhung der  $d_1$ -2-Olefin-Konzentration durch D-Aufnahme des  $d_0$ -2-Olefins. Denn nach dem  $d_0$ - und  $d_1$ - Gehalt des 1-Olefins, und einem Mechanismenverhältnis von etwa 1:1, müßte der  $d_0$ -Gehalt des 2-Olefins bei etwa 22% liegen. Gefunden wurden aber nur 12%. Die prozentualen Anteile von  $d_3$ - und  $d_4$ -2-Olefin liegen hingegen in einem Bereich, welcher durch die Zusammensetzung

des Ausgangs-1-Olefins und des ungefähren Mechanismenverhältnisses von 1:1 zu fordern ist. Warum jedoch gerade  $d_0$ -2-Olefin noch nachträglich D aufnimmt und die anderen  $d_n$ -2-Olefine nicht, darüber könnte man nur vage Vermutungen äußern.

Korrigiert man den  $d_1$ -2-Olefin-Gehalt entsprechend, so erhält man einen korrigierten  $\epsilon$ -Wert von ca. 53%. Dieser Wert wurde in etwa auch nach der  $CO_2$ -Vergiftung gefunden.

Facit: Das Mechanismenverhältnis vor der  $CO_2$ -Vergiftung ist nur ungenau bestimmbar. Der Effekt der  $CO_2$ -Einwirkung scheint nicht groß zu sein. Durch  $CO_2$ -Vergiftung ist ansonsten (siehe die folgenden Versuche mit  $d_2$ -44DMP1 an mit Pyridinvergiftetem Katalysator) eher eine Erniedrigung des  $\epsilon$ -Wertes zu erwarten, als eine Erhöhung.

Gespritztes  $d_0$ -44DMP1 (Puls 5 und 6) zeigt durch nur sehr geringen Einbau von Deuterium ins 1- und 2-Olefin, daß die Deuteriumanreicherung nach 4 Pulsen, trotz des relativ kleinen Verhältnisses von Katalysatormasse zur Pulsgröße von 40, gering ist, und daher nicht zu befürchten ist, daß der  $\epsilon$ -Wert dadurch wesentlich beeinflusst wird. Ähnlich vernachlässigbare Einbauraten wurden bei allen anderen  $d_0$ -44DMP1-Pulsen (bei den anderen Versuchen) ebenfalls gefunden. Auf die Darstellung ihrer Deuteriumverteilung in den Diagrammen wurde daher, auch um diese nicht zu unübersichtlich zu machen, verzichtet. Die Abbildungen 52, 53, 54 zeigen die Versuchsergebnisse bei vorheriger Pyridinbelegung. Um vergleichbare Umsätze zu erhalten, mußten Katalysatormenge und Kontaktzeit herauf-, und die Pulsgröße herabgesetzt werden.

Formal wird  $\epsilon$  durch Pyridinbelegung schwach (ca. 20% rel.), aber deutlich erhöht. Jedoch sollte man dieser Erhöhung nicht allzuviel Gewicht beimessen, da zwangsweise (siehe Erläuterungen unter 2.5.3.2.) andere Parameter (Kontaktzeit, Katalysatormenge und Pulsgröße) mitverändert wurden.

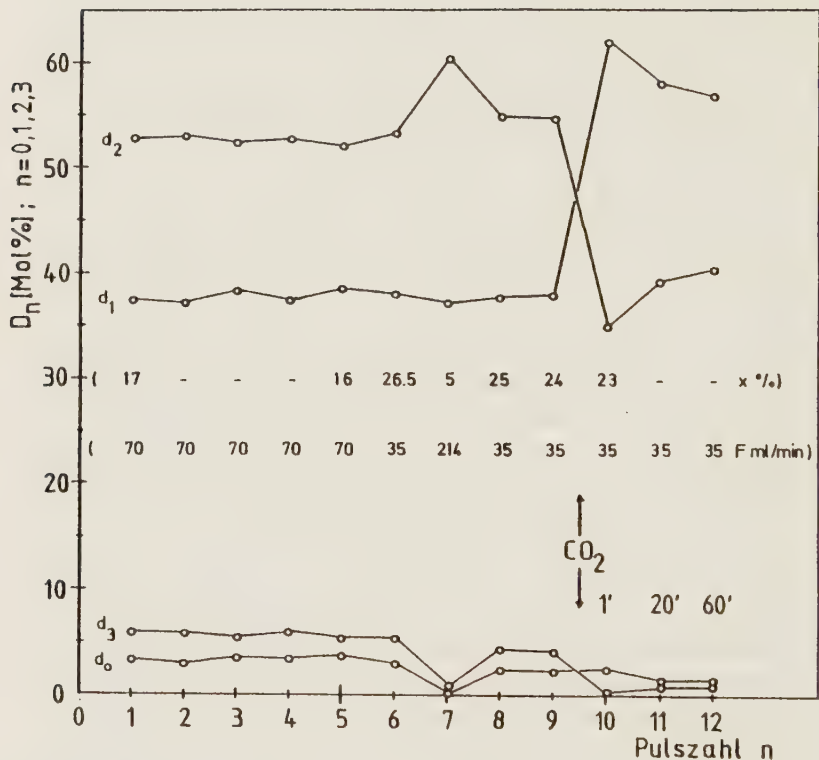


Abb. 52: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP2-Produktolefin nach vorangegangener Pyridinbelegung von  $Py = 2.9 / 10^3 \text{ Å}^2$ ;  $P = 1.5 \mu\text{l}$ ;  $CO_2$ -Gabe zwischen dem 9. u. 10. Puls

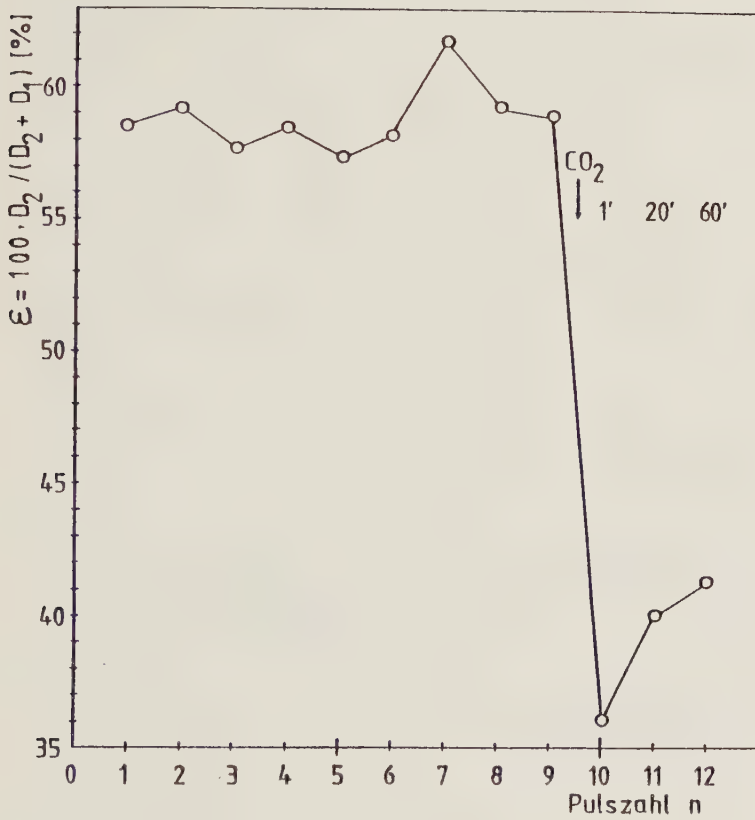


Abb.53:  $\varepsilon$ -Werte für die 44DMP1-DBI aus Abb.52

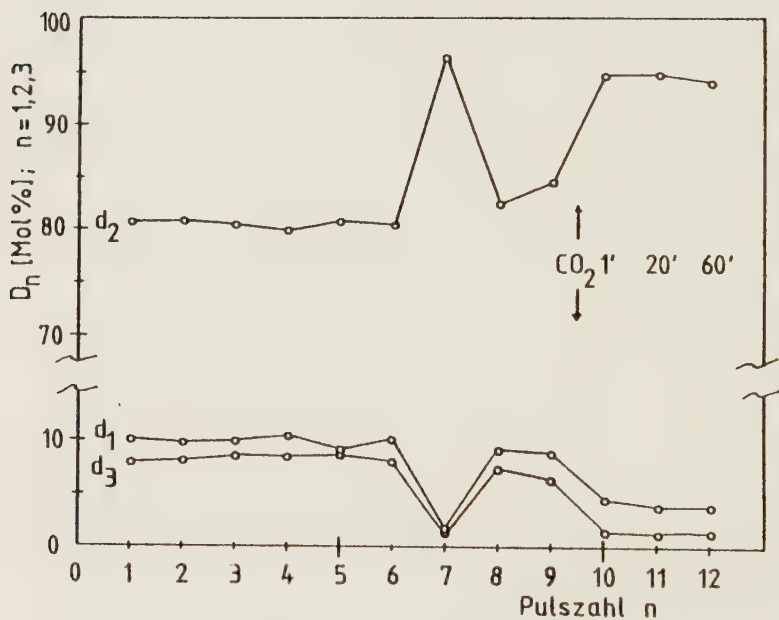


Abb. 54: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP1-  
Produktolefin

Die Austauschraten im 1-Olefin sind erniedrigt (Abb. 54), und das dürfte auch seine Auswirkungen auf den formalen  $\varepsilon$ -Wert haben.

Durch die größere Katalysatormenge ( $W = 1,2g$ ) bedingt, wird die Pulsgröße von  $1,5 \mu l$  aus dem Zentrenspektrum sicher adsorptionsaktivere Zentren für die Umsetzung bevorzugen als im vorangegangenen Versuch mit  $P_y = 0$ ,  $W = 120 \text{ mg}$  und  $P = 3 \mu l$ . Dieser Umstand führt vermutlich zu einer gewissen Änderung des  $\varepsilon$ -Wertes, bedingt durch tatsächliche Verschiebung der Mechanismenanteile.

Um diesen Pulsgrößeneinfluß auf  $\varepsilon$  zu untersuchen, wurde ein kurzer Versuch mit einer mittleren Katalysatormenge von  $600 \text{ mg}$  (und Pyridinvorbelegung  $P_y = 2.9/1000 \text{ Å}^2$ ) durchgeführt; aus katalytischen- und MS-analytischen Gesichtspunkten akzeptierbare Pulsgrößen zwischen  $1$  und  $5 \mu l$  führten zu einer Variation von  $W/P$  zwischen  $120$  und  $600 \text{ mg}/\mu l$ , unter Einbeziehung des vorangegangenen Versuches ( $W = 1,2g$ ) sogar bis  $800 \text{ mg}/\mu l$ .

Die Ergebnisse sind in Abbildung 55, 56, 57 graphisch dargestellt. Je größer das Verhältnis zwischen Katalysatormasse und Pulsgröße ist, umso größer wird  $\varepsilon$ . Dieser Unterschied besteht auch zwischen Punkten gleicher Umsätze (Punkt 1 und 2 mit  $x = 11,5$  und  $10\%$  und Punkt 1' mit  $W = 1,2g$  und  $x = 13\%$ ). Es zeigt sich hier deutlich eine Zentrenverteilung, deren Eigenschaften über die eingesetzte Pulsgröße pro Katalysatormasse abgetastet werden kann. Die höherenergetischen Zentren bewirken bevorzugt intramolekulare Umlagerung.

Vergleicht man die  $\varepsilon$ -Werte mit dem  $\varepsilon$ -Wert aus dem Versuch ohne Pyridinvorbelegung (mit  $W/P = 40$ ), so wird man jetzt der Pyridinbelegung eher eine schwach absenkende Wirkung auf das Mechanismenverhältnis zuschreiben, obwohl der Versuch ohne Pyridin bei einer geringeren Kontaktzeit ( $W/F = 0,4$  bis  $1,7$ ) durchgeführt wurde, und geringere Kontaktzeiten  $\varepsilon$  ansteigen lassen können (z.B. in Abb. 51 und 53). Dieses Ansteigen von  $\varepsilon$  mit der Kon-

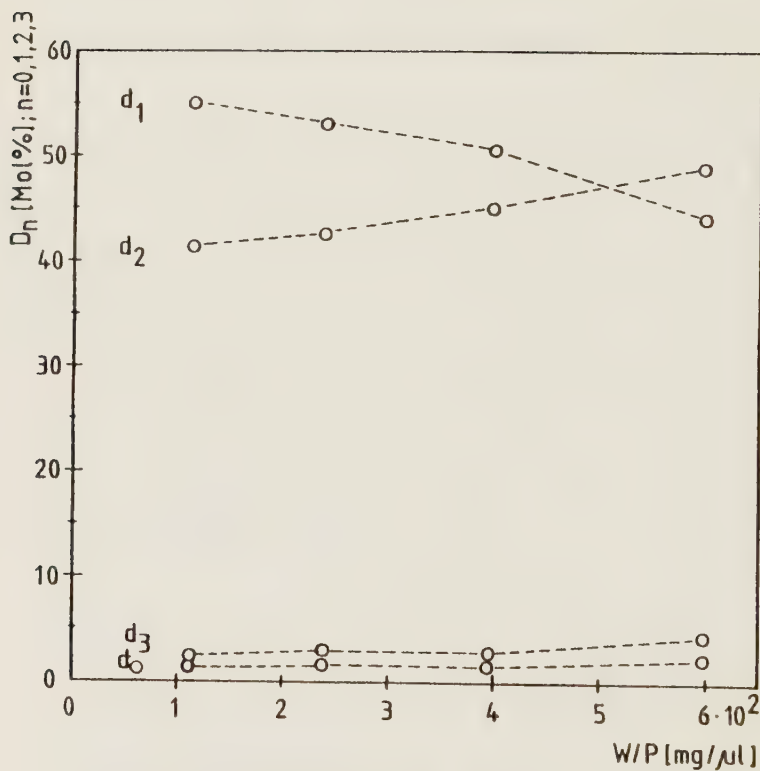


Abb.55: W/P-Abhängigkeit der Deuteriumverteilung  
im  $d_n$ - $^{44}\text{DMP2}$ -Produktolefin;  $W = 600 \text{ mg}$ ;  
 $P_y = 2.9 / 10^3 \text{ Å}^2$ ;  $F = 35 \text{ ml/min}$ ;

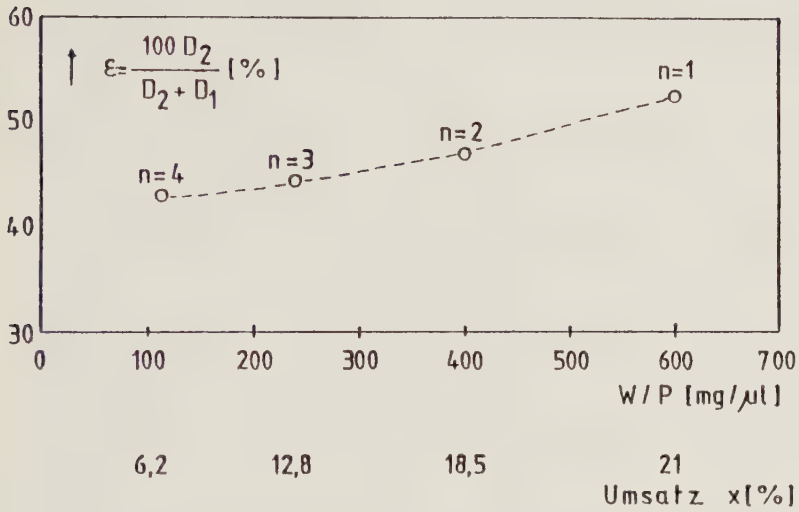


Abb. 56: W/P-Abhängigkeit der  $\epsilon$ -Werte aus Abb. 55

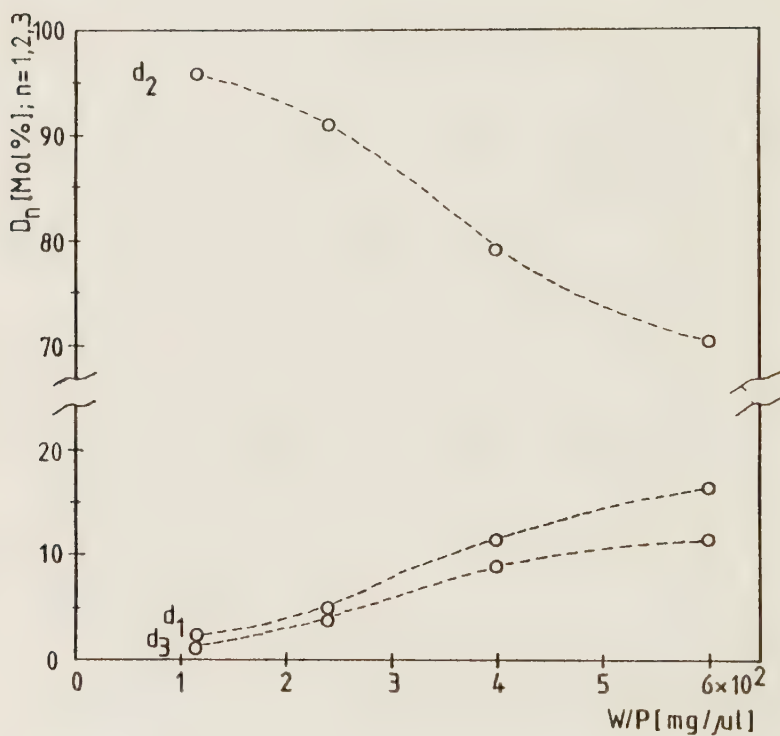


Abb. 57:  $W/P$ -Abhängigkeit der Deuteriumverteilung  
im  $d_4$ -DMP1-Produktolefin

taktzeit könnte ebenfalls der energetischen Heterogenität der Zentren zugeschrieben werden, wenn auch ein Einfluß von AV im 1-Olefin auf  $\epsilon$  nicht ganz ausgeschlossen werden kann (Siehe jedoch dazu auch die Diskussion in Kap. 3.5.1.1.).

Auch hier (Abb. 54, 57) ist der  $d_0$ - und  $d_1$ -Anteil im 1-Olefin geringfügig aber deutlich größer, als der  $d_3$ - und  $d_4$ -Anteil (siehe dazu Diskussion S. 131). Bei Kontaktzeitverringerung (auf  $5,6 \text{ mg min ml}^{-1}$ ) können die Austauschvorgänge zurückgedrängt werden (Puls 5-7, Abb. 54). Beim Versuch ohne Pyridin begann diese Unterdrückung erst bei einer Kontaktzeit zwischen 0,4 und 0,9 ( $\text{mg min ml}^{-1}$ ) (Puls 1-4, 7 in Abb. 50).

Man muß daraus schließen, daß Pyridin die WA-Zentren nicht nur vergiftet, sondern auch noch sukzessive nach fallender Geschwindigkeitskonstante abtastet.

$\text{CO}_2$  wirkt auf den mit Pyridin vorbelegten Katalysator (wieder) auf zwei Wegen ein:

Zum einen werden die AV unterdrückt, die Wasserstoffaufnahme-Vorgänge geringfügig stärker als die Wasserstoffabgabevorgänge; (Abb. 54), zum anderen wird das Mechanismenverhältnis in eindeutiger Weise (und nicht als Sekundäreffekt von verändertem Ausgangs-1-Olefin) stark abgesenkt (Abb. 53). Der Effekt ist hier entgegengesetzt dem beim nicht mit Pyridin vergifteten Katalysator, was den formalen  $\epsilon$ -Wert betrifft.

### 3.5.1.2. Aktivierung bei $300^\circ\text{C}$

Die Abbildungen 58, 59, 60 zeigen die Ergebnisse für  $W = 120 \text{ mg}$ ,  $P = 1,5 \mu\text{l}$ . Kontaktzeitänderungen haben die gleichen Einflüsse wie sie bereits für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  festgestellt und diskutiert wurden.  $\text{CO}_2$  läßt wie im Falle  $T_a = 690^\circ\text{C}$  und  $\text{Py} = 2.9/1000 \text{ Å}^2 \epsilon$  abfallen. Die höhere  $\text{OH}^-$ -Gruppendichte könnte in diesem speziellen Fall der

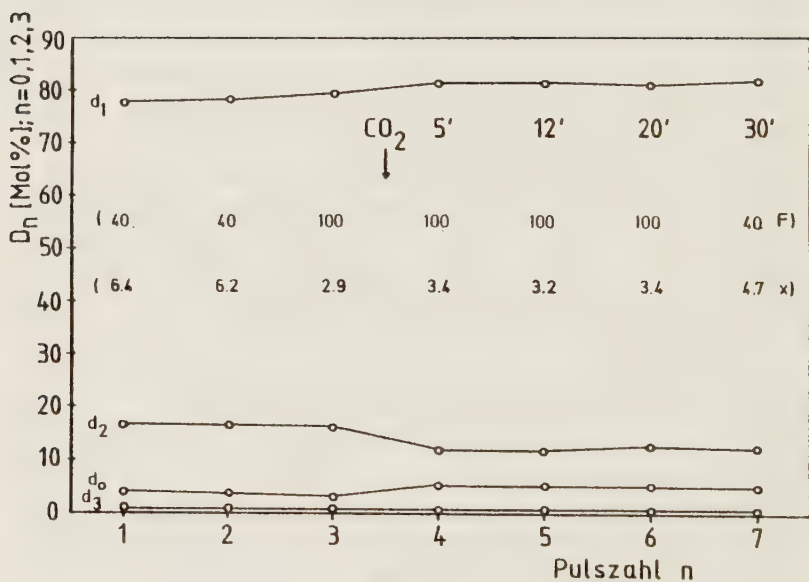


Abb.58: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DHP2-Produktolefin;  $CO_2$ -Einspeisung sowie  $CO_2$ -Desorptionszeiten sind angegeben;  
 $F$ (ml He / min);  $x$ ( Mol % )

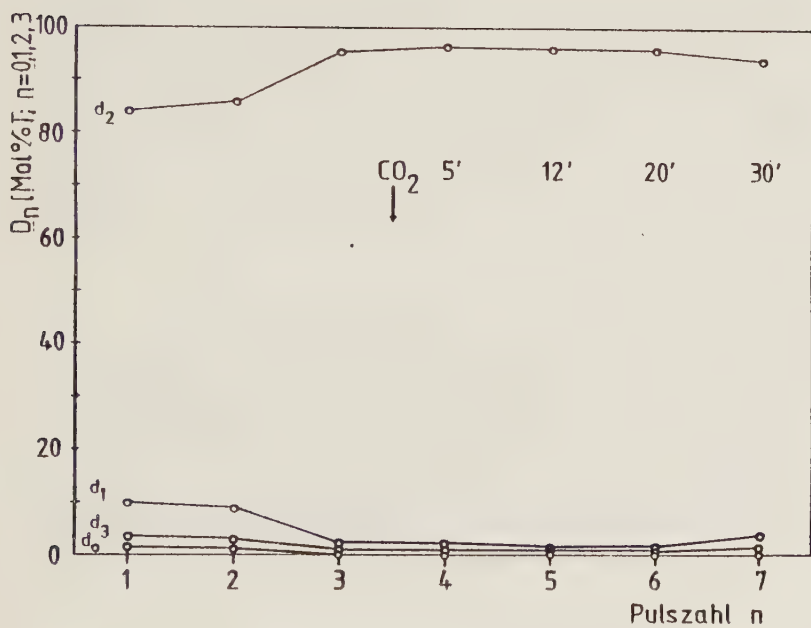


Abb.59: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP1 Produktolefin

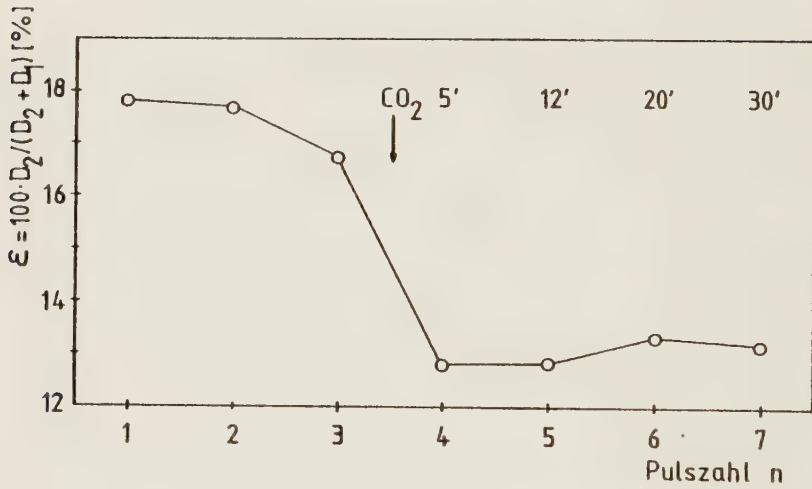


Abb.60:  $\varepsilon$ -Werte für die 44DMP1-DBI aus Abb.58

CO<sub>2</sub>-Vergiftung offensichtlich einen ähnlichen Effekt auf das Mechanismenverhältnis ausüben, wie eine Pyridinvorbelegung.

Der Einfluß des CO<sub>2</sub> auf die AV (im 1-Olefin) ist wenig ausgeprägt. Man muß sogar eine leichte Erhöhung der AV (im 2-Olefin) annehmen, da (das einzige Mal beobachtet) der d<sub>0</sub>-Molekül-Gehalt im 2-Olefin-Gemisch ansteigt (Puls 3,4 in Abb.58), ohne daß der d<sub>0</sub>-oder d<sub>1</sub>-1-Olefin-Gehalt im 1-Olefin-Gemisch ansteigt und somit nur durch D-Abgabe des d<sub>1</sub>-2-Olefins an die Oberfläche und/oder an 1-Olefin erklärt werden kann.

### 3.5.2. Isomerisierung bei 90°C

Die niedrigere Reaktionstemperatur bewirkte eine verlängerte Desorptionszeit von 40 Minuten, es konnten daher aus Zeitgründen pro Versuchsreihe nur wenige Pulse gegeben werden. Die CO<sub>2</sub>-Vergiftungen wurden bei 90° durchgeführt und bereits 1 min nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Einspeisung der nächste Puls gegeben.

#### 3.5.2.1. Aktivierung bei 690°C

Die Abbildungen 61, 62 und 63 zeigen die Ergebnisse für W = 120 mg, F = 70 ml/min und P = 1,5 µl. Überraschenderweise steigt  $\varepsilon$  mit der Pulszahl (SV?) an (Abb. 62). CO<sub>2</sub>-Gabe senkt  $\varepsilon$  deutlich, wenn auch nur um 10%. Mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Desorptionszeit steigt  $\varepsilon$  wieder. Die AV sind bei dieser niedrigen Reaktionstemperatur äußerst gering, und sie laufen offensichtlich nur zwischen den 1-Olefinmolekülen ab, da ziemlich genau ebensoviel d<sub>3</sub>-wie d<sub>1</sub>-1-Olefin entsteht. Daraus folgt: Keine D-Anreicherung an der Oberfläche oder im 2-Olefin. (Abb.63). Durch SV werden die AV im 1-Olefin weiter gesenkt. CO<sub>2</sub> unterbindet sie nahezu völlig, um sie nach einer gewissen Desorptionszeit wieder schwach ansteigen zu lassen.

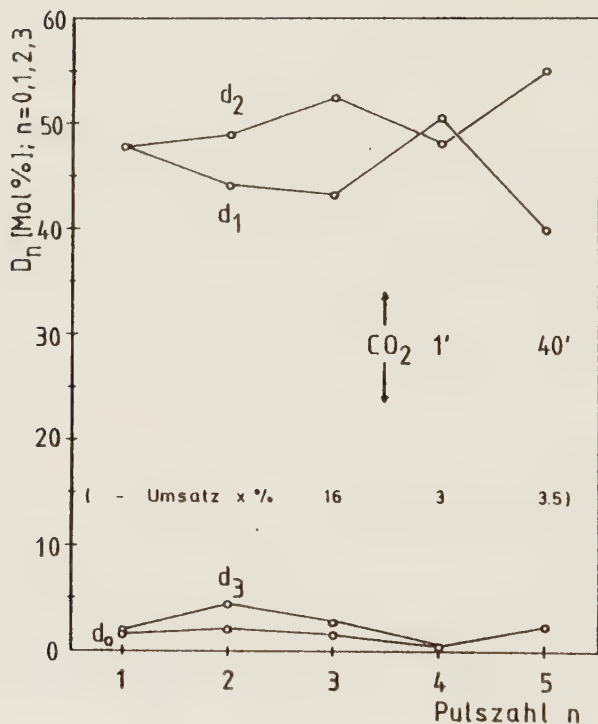


Abb. 61: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP2-  
 Produktolefin;  $CO_2$ -Einspeisung u.  
 -Desorptionszeiten sind angegeben;  
 $W = 120$  mg;  $P = 1.5$   $\mu$ l;  $F = 60$  ml/min

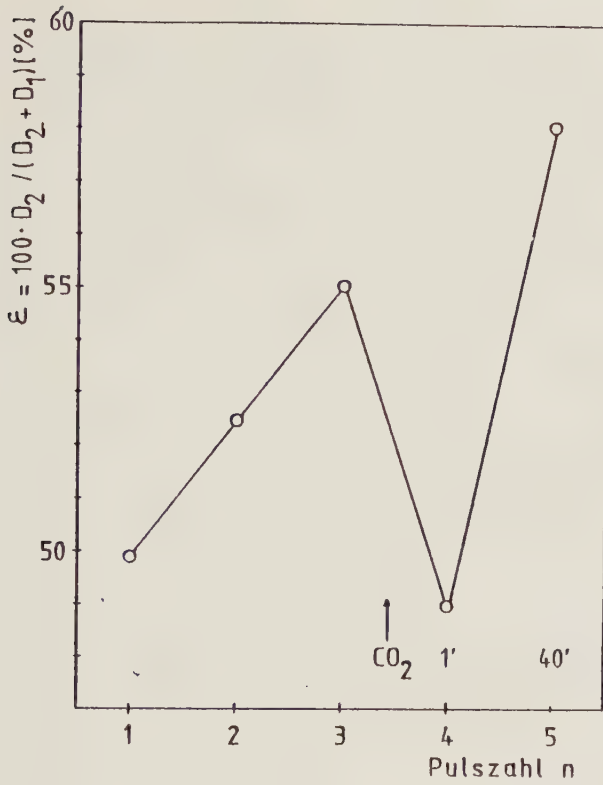


Abb.62:  $\epsilon$ -Werte für die 44DMP1-DBI  
aus Abb.61

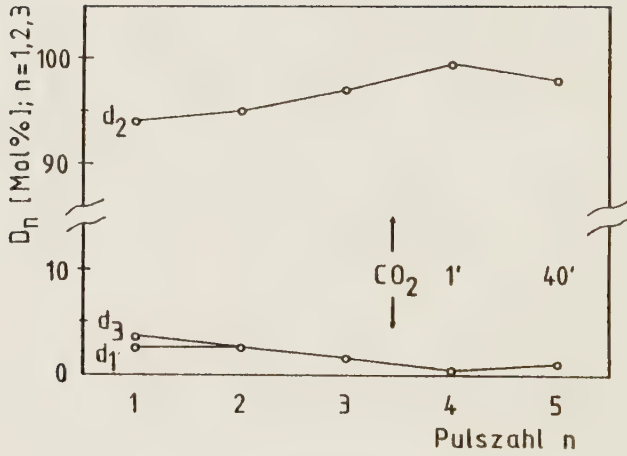


Abb.63 :: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP1-  
Produktolefin

Der Absolutwert für  $\mathcal{E}$  ist gleich groß wie der bei  $T_R = 155^\circ\text{C}$  gemessene. Ähnlich geringe Unterschiede zu ( $T_R = 155^\circ\text{C}$ ) wurden bei anderen Versuchsbedingungen für  $T_R = 90^\circ\text{C}$  ebenfalls gefunden und werden daher dann dort nicht weiter erwähnt. Diese geringe Temperaturabhängigkeit der beiden  $\mathcal{E}$ -Werte (für  $T_R = 90^\circ\text{C}$  und  $T_R = 155^\circ\text{C}$ ) deutet auf nur geringen Unterschied in den Aktivierungsenergien ( $\Delta\Delta E^\ddagger < 3$  kcal/Mol) der beiden postulierten Reaktionswege. Überschlagsmäßig sollte sich das Verhältnis  $D_2/D_1$  bei einem Unterschied der Aktivierungsenergien von nur 3 kcal/Mol beim Übergang von 428 K ( $155^\circ\text{C}$ ) auf 363 K ( $90^\circ\text{C}$ ) um den Faktor 2 ändern, bei 5 kcal bereits um den Faktor 2,9 (unter der Voraussetzung monomolekularer Reaktionen 1. Ordnung für beide Mechanismen).

Die Abbildungen 64, 65, 66 zeigen die Ergebnisse bei zusätzlicher Pyridinvorbelegung von  $3/1000 \text{ \AA}^2$  unter Einsatz von 1,2 g Katalysator mit  $P = 1,5 \mu\text{l}$ .  $\text{CO}_2$ -Adsorption wirkt hier erhöhend auf den  $\mathcal{E}$ -Wert (Abb.65) und auf die AV (Abb.66), wie das starke Ansteigen des  $d_1$ -Olefin- und das Abfallen des  $d_2$ -Olefin-Gehaltes im Gemisch zeigt. Nur ein geringer Teil des im  $d_2$ -1-Olefin verloren gegangenen Deuteriums wird jedoch im  $d_3$ -1-Olefin gefunden. Der überwiegende Teil muß anderweitig gesucht werden. Entweder tauschte er mit den Protonen des Pyridins oder der OH-Gruppen der Oberfläche aus und/oder wurde bevorzugt irreversibel (im 1- oder 2-Olefin) adsorbiert und/oder wurde vom gebildeten  $d_1$ -2-Olefin unter Erhöhung des  $d_2$ -2-Olefin-Gehaltes durch AV aufgenommen. Wenn man dann noch bedenkt, daß der Umsatz  $x$  nur 10% (resp. 12% nach  $\text{CO}_2$ -Gabe) beträgt, kann man nicht ausschließen, daß ein durch  $\text{CO}_2$ -Gabe erniedrigtes Mechanismenverhältnis durch nachträglichen Deuteriumeinbau in das  $d_1$ -2-Olefin in seiner Auswirkung auf den  $\mathcal{E}$ -Wert überkompensiert werden kann. In dieser Diskussion wird dieser letzteren Interpretation des  $\mathcal{E}$ -Anstiegs der Vorzug gegeben, auch aus dem Grunde, daß ein wirkliches Ansteigen des Mechanismenverhältnisses durch  $\text{CO}_2$  nur schwer mit

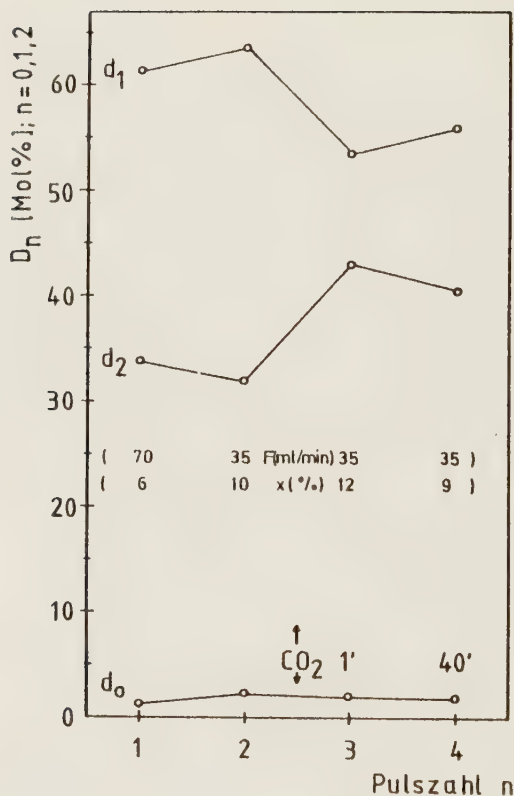


Abb.64:

Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP2-  
Produktolefin nach vorangegan-  
ger Pyridinbelegung von

$Py = 3 / 10^3 \text{ Å}^2$ ;

$CO_2$ -Einspeisung u. -Desorptions-  
zeiten sind angegeben;

✓  $W = 1.2 \text{ g}$ ;  $P = 1.5 \text{ µl}$ ;

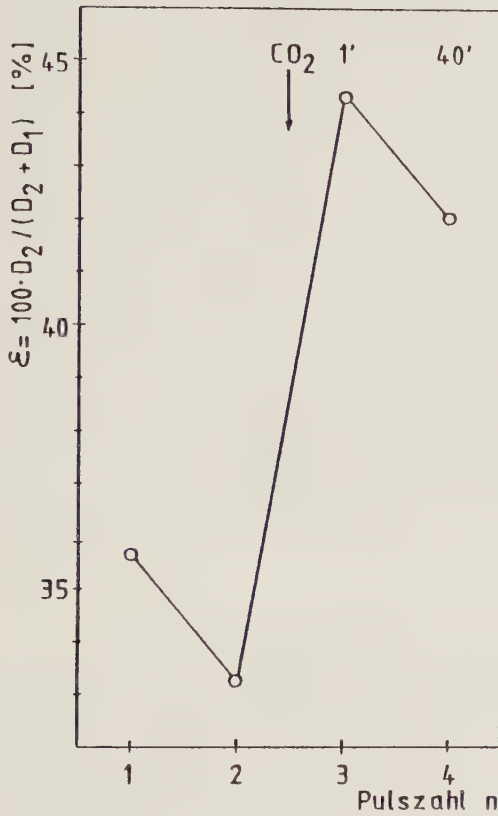


Abb.65:

$\epsilon$  -Werte für die 44DMP1-DBI  
aus Abb.64

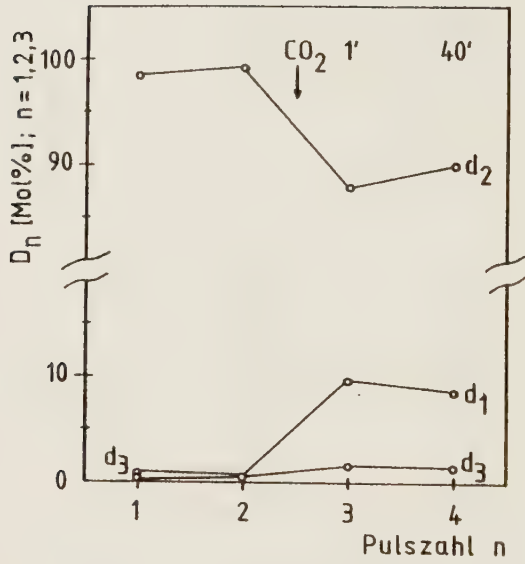


Abb. 66:

Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP1-  
Produktolefin

den anderen Ergebnissen in Einklang zu bringen wäre. Jedoch an der starken Förderung der AV durch  $\text{CO}_2$  bei Präadsorption von Pyridin und bei  $T_r = 90^\circ\text{C}$  kann nicht gezweifelt werden. Dieses ungewöhnliche Verhalten tritt bei denselben Bedingungen auf, bei denen in Kap. 3.2.3. eine starke promotierende Wirkung von  $\text{CO}_2$  auf die CTI an mit Pyridin behandeltem Oxid gefunden wurde. Dies bedeutet eine weitere Stütze für die Behauptung, daß es sich um eine weitgehende Veränderung der katalytisch aktiven Zentren handelt. Auffallend ist weiter, daß unter diesen Bedingungen (Pyridinbelegung,  $T_r = 90^\circ\text{C}$ ) der  $\mathcal{E}$ -Wert insgesamt deutlich niedriger liegt als bei  $T_r = 155^\circ$ . Er ist fast auf die Hälfte gesunken. Das deutet darauf hin, daß die Aktivierungsenergie und/oder der Frequenzfaktor eines der beiden Reaktionswege durch Pyridinadsorption stärker verändert wird als die des anderen. Die Unterschiede  $\Delta\Delta E^\ddagger$  dürften bei konstantem Frequenzfaktor nach der Pyridin-Adsorption 2-3 kcal/Mol erreichen.

### 3.5.2.2. Aktivierung bei $300^\circ\text{C}$

Um noch gut analysierbare ( $x = 1,5$  bis 6%) 2-Olefinmengen zu erhalten, mußte hier mit einer Katalysatormenge von mindestens 750 mg statt der üblichen 120 mg gearbeitet werden. Nach der  $\text{CO}_2$ -Vergiftung wurde aus dem selben Grund die Pulsgröße gleichzeitig von  $1,5\ \mu\text{l}$  auf  $5\ \mu\text{l}$  erhöht.

In den Abbildungen 67, 68 und 69 sind die Ergebnisse dargestellt.

Der  $\mathcal{E}$ -Wert ist gegenüber den bei  $T_r = 155^\circ\text{C}$  auf weniger als die Hälfte gesunken. Dies kann eine Folge davon sein, daß das eingesetzte W/P-Verhältnis knapp das Doppelte beträgt wie im Fall  $T_r = 155^\circ\text{C}$ , sich somit der hohe Hydroxylierungsgrad der Oberfläche bemerkbar macht. Wie groß der Einfluß von W/P auf  $\mathcal{E}$  bei tiefer Ausheiztemperatur ist, wurde jedoch nicht geprüft. Eine andere Möglich-

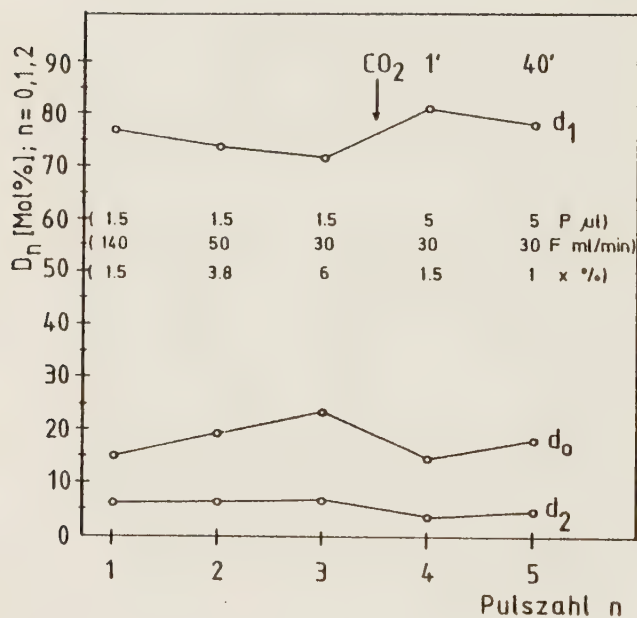


Abb.67: Deuteriumverteilung im  $d_n$ -44DMP2-Produktolefin;

CO<sub>2</sub>-Einspeisung u. -Desorptionszeiten sind angegeben;

$W = 750$  mg;  $P = 1.5$  u.  $5 \mu\text{l}$

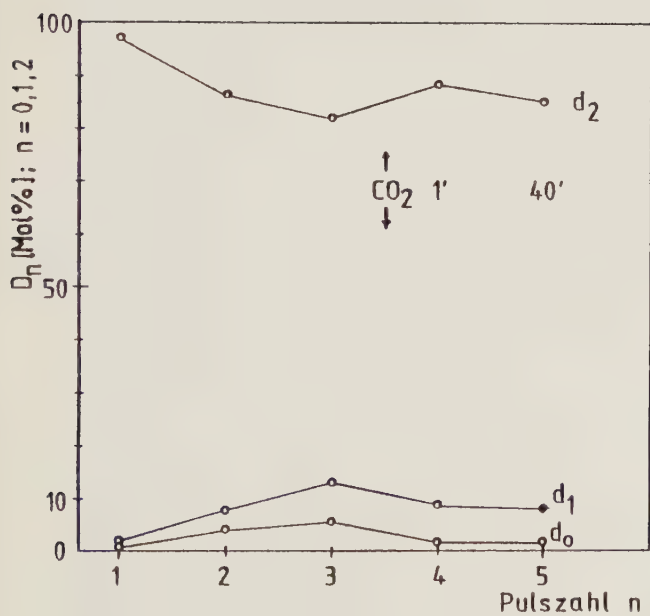


Abb.68: Deuteriumverteilung im  $d_n$ - $^{44}DMP1$ -  
Produktolefin

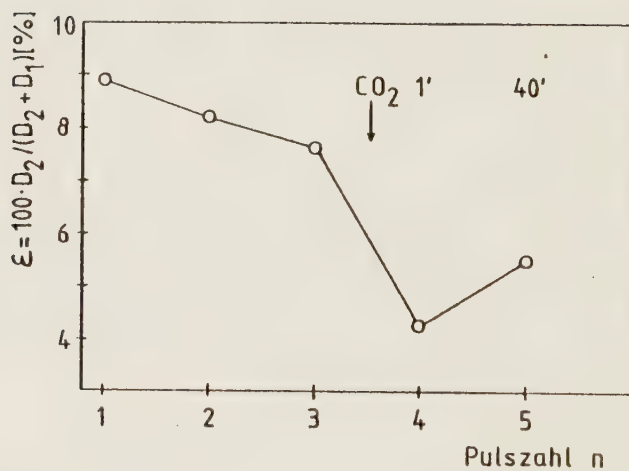


Abb.69:  $\epsilon$ -Werte der 44DMP1-DBI aus  
Abb.67

keit ist jedoch die, daß die Geschwindigkeitskonstanten der beiden postulierten Reaktionswege bei  $T_a = 300^\circ\text{C}$  eine stärker unterschiedliche Reaktionstemperatur-Abhängigkeit aufweisen als für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  (ohne Pyridinbelegung).

Niedrige Ausheiztemperatur und hohe Ausheiztemperatur + Pyridinbelegung würden demnach Unterschiede der postulierten inter- und intramolekularen Reaktionswege erkennbar werden lassen und zwar an der Temperaturabhängigkeit. Austauschvorgänge nehmen, wie gewohnt, mit der Kontaktzeit zu (Abb.68). Das aus  $d_2$ -1-Olefin verlorene Deuterium taucht jedoch im 1-Olefin nicht wieder auf. Jedoch auch im 2-Olefin-Gemisch sucht man es vergebens, vor allem, wenn man bedenkt, daß der Umsatz nur 1,5 bis 6% beträgt (Abb.67). Durch irreversibel adsorbiertes Olefin kann die D-Senke zum Teil erklärt werden, jedoch müßten dann sehr bevorzugt die höher deuterierten ( $d_3$ -,  $d_4$ -) Olefine irreversibel adsorbiert bleiben, d.h. der Schritt der D-Aufnahme müßte das Molekül in einen Zustand versetzen, der die bevorzugte irreversible Adsorption erlaubt (beispielsweise ein ionischer- oder polymerer Zustand). Wesentlich einfacher und einleuchtender ist jedoch die Annahme, daß hier OH-Gruppen mit dem allylischen- (oder auch vinyllischen-) Deuterium die Protonen austauschen, und der Rücktausch durch die hier bei der großen Katalysatormenge und niedrigen Ausheiztemperatur vorliegende große OH-Gruppen-Anzahl aus Wahrscheinlichkeitsgründen nicht mehr beobachtbar ist. Man kann somit nicht ausschließen, daß der Anteil des  $d_2$ -2-Olefins erniedrigt und der des  $d_1$ -2-Olefins erhöht wurde, somit der  $\varepsilon$ -Wert bezüglich des wahren Mechanismenverhältnisses zu kleineren Werten hin verfälscht wurde. Diese Verfälschung wird jedoch höchstens etwa 20% (rel.) betragen, wie der D-Verlust des  $d_2$ -1-Olefins (Abb.68) zeigt, wahrscheinlich jedoch noch geringer sein, da ja gebildetes  $d_1$ -2-Olefin durch ebendenselben Austauschvorgang mit OH-Gruppen Deuterium verlieren kann und die Verfälschung so zum Teil

wieder wett machen kann, oder den  $\xi$ -Wert bezüglich des "wahren" Mechanismenverhältnisses sogar auf zu kleine Werte bringen kann.

Kontaktzeiterhöhungen lassen die AV ansteigen und  $\xi$  schwach abfallen, wohl z.Tl. als Folge der erhöhten AV .

CO<sub>2</sub>-Vergiftung hemmt die AV und läßt  $\xi$  abfallen.

### 3.5.3. Zusammenfassung

In den folgenden zwei Tabellen 10 und 11 sind die wesentlichen Versuchsergebnisse für die beiden Reaktionstemperaturen 155° und 90°C zusammengefaßt. Da es unmöglich war, die AV im 1-Olefin von denen im 2-Olefin exakt zu trennen, sollen für diese beiden Vorgänge grob quantitativ der d<sub>1</sub>+d<sub>3</sub>-1-Olefin-Gehalt und der d<sub>0</sub>+d<sub>3</sub>-2-Olefin-Gehalt (der d<sub>1</sub>-2-Olefin-Gehalt ist bereits im  $\xi$ -Wert-implizit enthalten) repräsentativ stehen. Jedoch sind für quantitative Diskussionen diese Werte im Einzelfall kritisch zu prüfen und zwar unter Einbeziehung der Diskussionen in den einschlägigen Kapiteln 3.5.1. und 3.5.2.

Die Tabellen beschreiben "Veränderungen" des  $\xi$ -Wertes und der AV, bei "Veränderung" der Versuchsbedingungen durch Vergiftung mit Pyridin oder CO<sub>2</sub>. Folgende Symbole werden verwendet:

Ein umrahmter Zahlenwert gibt eine aktive quantitative Manipulation am System an.

→ Pfeile von links nach rechts geben Reaktionen des Systems auf diese Manipulationen an.

Pfeile in Klammern charakterisieren halbquantitativ das Ausmaß dieser Reaktion:

(†) (‡) bedeuten "mittelstarke" (Änderung < 50% rel.) Erhöhung bzw. Erniedrigung einer Größe.

((†) ((‡)) Doppelpfeile stehen für "starke" (Änderung > 50% rel.) Erhöhung bzw. Erniedrigung einer Größe.

? Fragezeichen stehen bei kritisch zu betrachtenden Größen oder Vorgängen. Die Diskussionen in den Kapiteln 3.5.1. und 3.5.2. sollten zu Rate bezogen werden.

Mitunter sind Zeitangaben ('-Minute) gemacht worden. Sie beziehen sich auf die Zeit der Pulsgabe nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Einspeisung.

Zur Erfassung der Einflüsse von Pyridinbelegungen mußte, wegen der außerordentlich stark vergiftenden Wirkung von Pyridin, zwei verschiedene Versuche (neuer Katalysator, andere Katalysatormenge, mitunter auch andere Flußgeschwindigkeit und Pulsgröße) miteinander verglichen werden. Die zwei zu vergleichenden Versuche wurden so aufeinander abgestimmt, daß halbwegs vergleichbare Umsätze  $x$  bzw.  $w/P$ -Verhältnisse zum Einsatz gelangten. Das erklärt die aktiven Veränderungen in den Spalten  $W$ ,  $F$  und  $P$ , sobald  $Py$  aktiv verändert wurde. Die  $\text{CO}_2$ -Vergiftungen hingegen wurden jeweils am selben Katalysator im selben Versuch durchgeführt. Diese Werte sind daher im allgemeinen auch wesentlich zuverlässiger. Als Beispiel sei aus Tabelle 10, 3. Zeile, das 2. Beispiel kurz erläutert: Verglichen wird hier ein Versuch mit  $W = 120 \text{ mg}$ ,  $F = 70 \text{ ml/min}$ ,  $P = 3 \mu\text{l}$  und  $Py = 0$  mit einem anderen Versuch mit  $W = 600 \text{ mg}$ ,  $F = 35 \text{ ml/min}$ ,  $P = 1,5 \mu\text{l}$  und  $Py = 2.9$ . (für beide gilt:  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ). Der Umsatz ändert sich dabei nur unwesentlich von 20,6% auf 18,5%; der  $\epsilon$ -Wert fiel von 48% (respektive möglicherweise 53%) auf 47%; Austauschvorgänge im 1-Olefin (repräsentiert durch die Summe aus  $d_1$ - und  $d_3$ -1-Olefin-Gehalt) wurden stark erniedrigt und zwar etwa gleichermaßen durch Erniedrigung sowohl des  $d_1$ -als auch des  $d_3$ -1-Olefin-Gehaltes (unterstrichen). Eine Erniedrigung der  $AV$  findet sich ebenfalls bezüglich des 2-Olefins.

Es kann wie folgt vereinfachend zusammengefaßt werden:

- 1.) Die  $\epsilon$ -Werte werden durch Erhöhung der Ausheiztemperatur von  $300^\circ\text{C}$  auf  $690^\circ\text{C}$  um den Faktor 3 bis 5 erhöht.
- 2.) Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf  $\epsilon$  ist gering, mit Ausnahme von  $T_a = 300^\circ\text{C}$  und von  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ,  $Py = 3$ . Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt bei diesen Ausnahmen eine Erhöhung des  $\epsilon$ -Wertes auf etwa das Doppelte. Siehe auch die Diskussion in Kapitel 3.5.2. be-

züglich der Aktivierungsenergien bzw. Frequenzfaktoren der beiden Reaktionswege.

- 3.) Pyridin und  $\text{CO}_2$  bewirken zwar nur mäßige, aber doch deutliche Änderungen von  $\mathcal{E}$ .  $\text{CO}_2$  erniedrigt im allgemeinen den  $\mathcal{E}$ -Wert (Ausnahme:  $T_a = 690^\circ$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$  und  $T_a = 690^\circ$ ,  $T_r = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{Py} = 3$ ), Pyridin wohl durchweg ebenfalls, wenn auch nicht so stark wie  $\text{CO}_2$ . Für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  sollte man bei  $\text{CO}_2$ -Einfluß jedenfalls Erniedrigung des  $\mathcal{E}$ -Wertes aus verschiedenen Gründen annehmen (siehe dazu die Fehlerdiskussionen im Kapitel 3.5.1.1.).
- 4.) Mit steigendem W/P-Verhältnis steigt  $\mathcal{E}$  (bei  $T_a = 690^\circ\text{C}$ , Kap. 3.5.1.1.).
- 5.) Die AV werden allgemein durch  $\text{CO}_2$  stark unterbunden, jedoch auch abhängig vom Belegungsgrad, bzw. der  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsform.
- 6.) Eine deutliche Ausnahme liegt für  $T_a = 690^\circ\text{C}$ ,  $\text{Py} = 3$ ,  $T_r = 90^\circ\text{C}$  vor. Hier werden die AV,- und zwar nur im 1-Olefin-, durch  $\text{CO}_2$  drastisch erhöht. Dies sind die gleichen Versuchsbedingungen, die auch eine ungewöhnliche Erhöhung der Isomerisierungsaktivität bei der CTI (stark) und der DBI (schwach) bewirkt. Auf eine qualitative Änderung des Reaktionsmechanismus' (gegenüber dem bei  $\text{CO}_2$ -Gabe,  $\text{Py} = 3$ ,  $T_r = 155^\circ\text{C}$ ) kann geschlossen werden (siehe auch dazu die Diskussionen im Kap. 3.5.2.1.).

Tabelle 10: MS-Versuchsergebnisse mit 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 bei T<sub>r</sub> = 155°C

| T [°C] | W [g]             | F [ml/min]     | P [µl]         | x [Mol%]    | Py  | CO <sub>2</sub><br>[Molek./10 <sup>3</sup> Å <sup>2</sup> ] | ε                 | 1-Olefin                                              | Austauschvorgänge am<br>2-Olefin |
|--------|-------------------|----------------|----------------|-------------|-----|-------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 300    | 0,12              | 100            | 1.5            | 3.4 → 2.9   | -   | <u>3.2</u>                                                  | 17 → 13(+)        | d <sub>1,3</sub> 4% (++)                              | d <sub>0,3</sub> 4 → 7 (+)       |
| 690    | 0,12              | 70             | 3              | 20.6 → 5    | -   | <u>4.8</u>                                                  | 48 → 56(+) (53?)  | d <sub>1,3</sub> 50 → 5 (++)<br>d <sub>2</sub> 40 → 5 | d <sub>0,3</sub> 26 → 4 → 8(++)  |
| 690    | 0,12 → 1.2        | 70             | <u>3 → 1.5</u> | 20.6 → 17   | 2.9 | -                                                           | 48 → 58(+) (53?)  | d <sub>1,3</sub> 50 → 18(++)                          | d <sub>0,3</sub> 26 → 18 (+)     |
|        | <u>0.12 → 0.6</u> | <u>70 → 35</u> | <u>3 → 1.5</u> | 20.6 → 18.5 | 2.9 | -                                                           | 48 → 47 (+) (53?) | d <sub>1,3</sub> 50 → 20(++)                          | d <sub>0,3</sub> 26 → 8.5(++)    |
|        | <u>0.12 → 0.6</u> | <u>70 → 35</u> | <u>3 → 5</u>   | 20.6 → 6.5  | 2.9 | -                                                           | 48 → 43 (+) (53?) | d <sub>1,3</sub> 50 → 4 (++)                          | d <sub>0,3</sub> 26 → 7 (++)     |
| 690    | 1.2               | 35             | 1.5            | 24.1 → 23   | 2.9 | <u>3 → 4.6</u>                                              | 59 → 36 → 41(+)   | d <sub>1,3</sub> 16 → 6 (++)                          | d <sub>0,3</sub> 7 → 3 (++)      |

Tabelle 11: MS-Versuchsergebnisse mit 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 bei T<sub>r</sub> = 90°C

| T [°C] | W [g]      | F [ml/min] | P [μl]  | x [%]    | Py | CO <sub>2</sub><br>[Molek./1000 Å <sup>2</sup> ] | ε                                        | Austauschvorgänge am                                   |                                                                 |
|--------|------------|------------|---------|----------|----|--------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|        |            |            |         |          |    |                                                  |                                          | 1 - Olefin                                             | 2 - Olefin                                                      |
| 300    | 0.75       | 30         | 1.5 → 5 | 6 → 1, 5 | -  | 8.5 → 4                                          | 7 → 4 (↑)<br>1, 1'<br>4 → 5.5 (↑)<br>40' | d <sub>1,3</sub> 13 → 8.5 (↑)                          | d <sub>0,3</sub> 23 → 15 (↑)                                    |
| 690    | 0.12       | 70         | 1.5     | 16 → 3   | -  | 9.1 → 5.6                                        | 55 → 49 (↑)<br>1'<br>49 → 58 (↑)<br>40'  | d <sub>1,3</sub> 3 → 0 (↑↑)<br>1'<br>0 → 2 (↑↑)<br>40' | d <sub>0,3</sub> 4, 5 → 0, 5 (↑↑)<br>1<br>0.5 → 4.5 (↑↑)<br>40' |
| 690    | 0.12 → 1.2 | 70 → 35    | 1.5     | 16 → 10  | 3  | -                                                | 49 → 58 → 36<br>?<br>(↑)                 | d <sub>1,3</sub> 3 → 1 (↑↑)                            | d <sub>0,3</sub> 4.5 → 2.5 (↑)                                  |
| 690    | 1.2        | 35         | 1.5     | 10 → 12  | 3  | 8 → 3.5                                          | 33 → 44 (↑)<br>1'<br>44 → 42<br>40'      | d <sub>1,3</sub> 1 → 12 (↑↑)<br>d <sub>2</sub> 99 → 88 | d <sub>0,3</sub> 2.5 (↑↑)                                       |

### 3.6. Untersuchungen an deuterierten Oxiden

In Ergänzung zu den MS-Untersuchungen mit deuterierten Olefinen und den Isotopieeffektuntersuchungen wurden noch einige DBI- und CTI-Versuche an mit  $D_2O$  vorbehandeltem Oxid durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Vorbehandlung,  $D_2O$ -Belegungsmethoden und Reaktionsbedingungen angewandt, und im MS-Spektrometer die Deuteriumverteilungen der Edukte und Produkte untersucht. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 12 - 14 aufgeführt. Sie enthalten

- 1.) die Art der Vorbehandlung des Oxids in zeitlicher Reihenfolge,
- 2.) die Art und Menge der wieder mit einer Injektionspritze dosierten Olefine,
- 3.) die Deuteriumverteilung der Edukte und Produkte, sowie
- 4.) eventuelle Angaben zu zwischenzeitlicher  $CO_2$ -Vergiftung und -Desorptionszeiten (in min').

Reaktanden waren:  $44DMP1 = (1)$ ,  $c44DMP2 = (c)$  und  $t44DMP1 = (t)$ .

Tabelle 13: 2. Experiment an deuteriertem Oxid;

Vorbehandlung:

- a) 0,12 g Oxid wurden 4h bei  $690^{\circ}C$  ausgeheizt ( $F=14$  ml/min)
- b) Mit  $200 \mu l D_2O$  bei  $\sim 90^{\circ}C$  überflutet; ( $F = 14$  ml/min)
- c) Bei  $690^{\circ}C$  ü.N. ausgeheizt ( $F = 30$  ml/min)
- d)  $T_r = 155^{\circ}C$ ;  $F = 70$  ml/min.

| Substrat        | x   | Produkt/<br>Edukt | D-Einbau |       |
|-----------------|-----|-------------------|----------|-------|
|                 |     |                   | $d_1$    | $d_2$ |
| $1.5 \mu l (t)$ | 3%  | (1)               | 10       | 2     |
|                 |     | (t)               | 8        | 0.5   |
| $3 \mu l (1)$   | 18% | (t)               | 3        | -     |
|                 |     | (1)               | 4        | -     |

Tabelle 12 : 1. Experiment an deuteriertem Oxid,  $P_y = 5/1000 \text{ \AA}^2$   
 $W = 1.2 \text{ g}$ ;  $F = 30 \text{ ml He / min}$ ;  $T_r = 90^\circ \text{ C}$   
 Vorbehandlung ( $D_2O$ -Behandlung, Pyridin-)  
 a) bei  $690^\circ \text{C}$  4h ausgeheizt;  $F=14 \text{ ml/min}$   
 b) mit  $200 \mu\text{l}$  bei  $90^\circ \text{C}$  überflutet  
 c) bei  $690^\circ \text{C}$  erneut 4h ausgeheizt  
 d) mit  $200 \mu\text{l}$  erneut überflutet  
 e) bei  $690^\circ \text{C}$  17h ausgeheizt;  $F=30 \text{ ml/min}$   
 f) mit  $200 \mu\text{l}$  Pyridin überflutet, anschließend  
 2h bei  $320^\circ \text{C}$  desorbiert (=  $P_y=5/1000 \text{ \AA}^2$ ).

| Olefin                   | x(%) | Produkt/<br>Edukt | D-Einbau:      |                |
|--------------------------|------|-------------------|----------------|----------------|
|                          |      |                   | d <sub>1</sub> | d <sub>2</sub> |
| 4 μl (1)                 | 2    | (t)               | 0.4            | 0.3            |
|                          |      | (1)               | -              | -              |
| 1.5μl(c)                 | 30   | (t)               | -              | -              |
|                          |      | (c)               | 0.7            | -              |
| CO <sub>2</sub> bei 90°C |      |                   |                |                |
| 1': 4μl (1)              | 1    | (t)               | 0.2            | -              |
|                          |      | (1)               | -              | -              |
| 40': 1.5μl(c)            | 40   | (t)               | 0.6            | -              |
|                          |      | (c)               | 0.6            | -              |
| 100': 2μl (1)            | 2    | (t)               | 2.3            | 1.2            |
|                          |      | (1)               | -              | 0.4            |

Tabelle 14: 3. Experiment an deuteriertem Oxid;

Vorbehandlung:

- a) 1,2 g Oxid wurden 4h bei 690°C ausgeheizt (F= 14ml/min)
- b) Mit 200  $\mu$ l D<sub>2</sub>O bei  $\sim$ 90°C überflutet (F = 14 ml/min)
- c) Bei 300°C ü.N. ausgeheizt (F = 30 ml/min)
- d) T<sub>r</sub> = 155°C; F = 70 ml/min

| Substrat        | x    | Produkt/<br>Edukt | D-Einbau       |                |                |                |                |                                 |
|-----------------|------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|
|                 |      |                   | d <sub>1</sub> | d <sub>2</sub> | d <sub>3</sub> | d <sub>4</sub> | d <sub>5</sub> | d <sub>6</sub> -d <sub>11</sub> |
| 1,5 $\mu$ l (t) | 3%   | (1)               | 11             | 10             | 5              | 2.5            | 1.5            | 4                               |
|                 |      | (t)               | -              | -              | -              | -              | -              | -                               |
| 1,5 $\mu$ l (t) | 2.5% | (1)               | 3              | 2.5            | 1.5            | 0.7            | 0.4            | 2.7                             |
|                 |      | (t)               | -              | -              | -              | -              | -              | -                               |
| 1.5 $\mu$ l (1) | 30%  | (t)               | 25             | 1              | -              | -              | -              | -                               |
|                 |      | (1)               | 7.5            | 1              | 0.5            | -              | -              | 2.6                             |

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, daß ein geringer D-Einbau (ca.  $\leq$  0.2%) nicht immer sicher nachgewiesen werden kann, da diese geringen Mengen bereits innerhalb der Fehlerbreiten der Untergrund-Differenz-Bildung liegen können. Diese Fehler werden durch das Näherungsverfahren (Gl. 15) nicht angezeigt. Für eine eingehende Diskussion reicht das erarbeitete Material nicht aus; immerhin fallen einige Besonderheiten auf:

1.) Das 1. Experiment (Tabelle 12) wurde unternommen, um die ungewöhnlichen Verhältnisse, welche bei Pyridin/CO<sub>2</sub>-Behandlung für T<sub>r</sub> = 90°C vorliegen, näher zu untersuchen. Während der DBI werden maximal bis zu 2 D-Atome eingebaut, wohl durch intermolekulare Isomerisierung und AV. Die D-Aufnahme bei der DBI wird durch CO<sub>2</sub>-Gabe begünstigt, jedoch erst nach einer CO<sub>2</sub>-Desorptionszeit von 100 min, welches einer CO<sub>2</sub>-Beladung von ca. 6/1000  $\text{\AA}^2$  entspricht. Während der CTI

wird D nicht eingebaut, während nichtisomerisierendes c44DMP2 eine vergleichsweise größere Menge Deuterium (max. 1D) einbaut. Dies kann nur durch AV erreicht werden, wobei sich AV am c44DMP2 und DBI gegenseitig ausschließen. Nach CO<sub>2</sub>-Gabe wird auch während der CTI Deuterium eingebaut.

Diese Ergebnisse sind einmal mehr ein Hinweis darauf, daß sich unter dem Begriff "Wasserstoffaustauschvorgang" eine Summe unterschiedlicher Reaktionen verbirgt.

2.) Aus hochausgeheiztem Oxid wird während der DBI (ohne Pyridin oder CO<sub>2</sub>) bei 155°C Deuterium (max. 2D) eingebaut. Der Einbau kann durch die DBI u/o AV verursacht sein (Tabelle 13).

3.) Niedrig ausgeheiztes Oxid besitzt offenbar die Fähigkeit, sämtliche Wasserstoffatome im nicht-doppelbindungs-isomerisierenden 44DMP1 auszutauschen, während 44DMP1 während der DBI im wesentlichen nur 1 Deuterium, wohl als Folge der intermolekularen DBI, einbaut (Tabelle 14, Puls 3).

Bis d<sub>11</sub>-44DMP1 (als Produkt aus t44DMP2) wird beobachtet (Puls 1 u. 2) und kann durch nachträglichen mehrfachen D-Einbau ins 1-Olefin erklärt werden. Auch hier wird also wieder ein gewisses Ausschlussprinzip beobachtet:

Ein 1-Olefin, welches nicht isomerisiert, kann bis zum perdeuterierten Olefin austauschen; es hat möglicherweise eine gewisse Oberflächenmobilität. Ein 1-Olefin, welches isomerisiert, ist möglicherweise am DBI-Zentrum fixiert und erreicht die zum Mehrfach austausch geeigneten relativ vielen OD-Gruppen nicht. Warum ein nicht isomerisierendes trans-Olefin nicht mehrfach austauscht, kann mit der relativen Starrheit seines Gerüsts zusammenhängen, welches ihm eine Mehrfachverankerung an geeigneten Haftpunkten als Voraussetzung für ein "Weiterrollen" weniger gut erlaubt. BURWELL und SCHRAGE (95) schlagen z.B. einen solchen "Roll-over-mechanismus" für den H-D-Austausch von Cyclopentan an Palladium vor.

#### 4. Zusammenfassung, Diskussion

Es wurden die Reaktionen von 23DMB1, 3-d<sub>1</sub>-23DMB1, 44DMP1, 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 und c44DMP2 über  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und über mit Giften modifiziertem  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei verschiedenen Aktivierungs- und Reaktionstemperaturen untersucht. 23DMB1 zeigte bei DBI-Aktivitätsmessungen im Pulsreaktor (Kap. 3.1.) ausgeprägte SV-Eigenschaften. Mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsrechnung bezüglich einer e-Funktion konnten die SV-Kurven mathematisch erfaßt werden. Jede SV-Kurve konnte durch zwei sich überlagernde e-Funktionen und einen konstanten Term dargestellt werden, woraus auf die Existenz von drei Zentrentypen I, II und III geschlossen wurde, die sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber SV und Pyridinvergiftung unterscheiden. Wie die Abhängigkeiten der "Halbwertspulswahlen" und der irreversibel adsorbierten Olefinmengen von Py zeigten, findet SV nicht nur durch Polymerisation an Säure- (bevorzugt LEWIS-Zentren) sondern möglicherweise auch an weniger- oder nicht-sauren Zentren statt. Die Vergiftbarkeit der 3 DBI-Zentren-Typen durch Pyridin zeigt die Beteiligung von LEWIS-Zentren an allen drei DBI-aktiven-Zentren, da Pyridin bei höheren Desorptionstemperaturen ( $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ) nur noch an LEWIS-Zentren gebunden bleibt (17 S. 271; 97).

Die obere Zentrenkonzentration aller 3 Zentren bei  $T_a = 500^{\circ}\text{C}$  und  $T_r = 80^{\circ}\text{C}$  konnte zu ca.  $6/1000 \text{ \AA}^2$  bestimmt werden.

Bei der DBI des 44DMP1 (Kap. 3.2.) im Pulsreaktor konnten (je nach Größe von  $T_a$  und Py) Partialdruckbereiche ( $\sim$ Pulsgrößen) gefunden werden, die die SV ausschließen, bzw. auf ein nicht weiter störendes Maß reduzierten. Polymerisation an der Oberfläche (wahrscheinlich an LEWIS-Zentren) konnte für die SV-Vorgänge verantwortlich gemacht werden. Die DBI-Geschwindigkeit des 44DMP1 konnte mit der Annahme einer reversiblen, monomolekularen Reaktion im Bereich 0. bis 1. Ordnung (mit

einer LANGMUIR' Adsorptionsisothermen für die Sorption) für den gesamten Umsatzbereich beschrieben werden. Für verschiedene Ausheiztemperaturen und Pyridinbelegungs-dichten konnten relative Geschwindigkeitskonstanten  $(q_0 k)^{rel}$  und relative Adsorptionskoeffizienten  $b^{rel}$  bestimmt werden. Pyridinvergiftung bewirkt bei der 44DMP1-DBI eine vergleichsweise wesentlich stärkere Reduzierung der DBI-Aktivität ( $q_0 k^{rel}$ -Werte) als bei der 23DMB1-DBI. Die Aktivitätsreduzierung konnte auf eine Verringerung sowohl der Zahl der aktiven Zentren  $q_0^{rel}$  als auch auf die sukzessive Vergiftung der Zentren nach fallenden  $k^{rel}$ -Werten zurückgeführt werden. Die Zentren besitzen also eine Verteilung bezüglich der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , wobei die höhere DBI-Aktivität mit einem stärkeren LEWIS-Zentren-Charakter verknüpft angesehen wird.

Eine Zentrenverteilung bezüglich der spezifischen cis- bzw. trans-Olefinbildungsfähigkeit kann ebenfalls angenommen werden.

Die  $b^{rel}$ -Werte verändern sich mit  $Py$  und  $T_a$  nicht, sie bleiben innerhalb der Fehlergrenzen konstant:  
 $b^{rel}(Py, T_a) = 1 + 0.8 (-0.5)$ . Es kann daraus jedoch nicht geschlossen werden, daß die DBI-aktiven Zentren keine adsorptionsenergetische Verteilung besitzen. Vielmehr muß angenommen werden, daß diese Verteilung in den Fehlerbreiten von  $b^{rel}$  untergeht. Eine Variation der Adsorptionsenergie um  $\pm 0.5$  kcal/Mol würde überschlagsmäßig eine Variation von  $b^{rel}$  in den Grenzen von 0.55 - 1.8 bewirken, was noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Hinzu kommt, daß es statistische Gründe gibt, nach denen sich nur ein kleiner Ausschnitt der DBI-Zentren in seiner Wirkung auf die Größe des  $b$ -Wertes bemerkbar machen kann (76). Bei kleinen Pulsgrößen machte sich eine zweite DBI-aktive Zentrensorte bezüglich des Umsatzes  $x$  bemerkbar, die sich durch etwa den Faktor 70 größere  $b^{rel}$ - und denselben Faktor kleinere  $(q_0 k)^{rel}$ -Werte auszeichnet.

Die  $(q_o k)^{rel}$ -Werte (Aktivität) nehmen mit  $T_a$  zu, was so interpretiert werden kann, daß mit Steigerung der Ausheiztemperatur durch Kondensation zunächst der beweglichsten Protonen und OH-Gruppen koordinativ ungesättigte Al-Kationen (LEWIS-Zentren) und basische  $O^{2-}$ -Gruppen entstehen (45), die zum Teil als notwendige Bestandteile für den DBI-Prozess angesehen werden müssen. Die obere Zentrenkonzentration liegt für  $T_a = 500^\circ C$  und  $T_r = 155^\circ C$  bei 2,5 bis 3/1000  $\text{\AA}^2$ ; im Vergleich zur 23DMB1-DBI-Zentrenzahl bei  $T_r = 80^\circ C$  ist dies etwa nur die Hälfte.

$CO_2$ -Adsorption bewirkt eine deutliche Verringerung der DBI-Aktivität. Da unter den  $CO_2$ -Vergiftungsbedingungen ( $T_a = 690^\circ C$ ;  $T_r = 155^\circ C$ ) nur noch eine Reaktion des  $CO_2$  mit Oberflächen-Kationen und  $O^{2-}$ -Ionen stattfindet und keine Oberflächenbicarbonate mehr gebildet werden (45,60), wird eine Beteiligung auch von  $O^{2-}$ -Ionen an der DBI möglich sein.

Bei Pyridinpräadsorption bewirkt zusätzliche  $CO_2$ -Vergiftung keine eindeutige DBI-Aktivitätsveränderung. Da unter diesen Bedingungen (hohes  $T_a$ , Pyridinbelegung,  $155^\circ C$ ) Bicarbonatstrukturen ausgeschlossen sind (17,60) und  $CO_2$  im wesentlichen nur mit  $O^{2-}$  reagiert, welches sich in der Koordinationssphäre eines durch Pyridin koordinierten Al-Ions befindet (17), das dadurch für die DBI bereits ausgeschaltet wurde, wird diese Unabhängigkeit verständlich.

Die CTI des c44DMP2 bei  $155^\circ C$  läuft nach nahezu 1. Ordnung ab. Aus dem Verhalten des CTI-Umsatzes bei Pyridinbelegung wird gefolgert, daß starke LEWIS-Zentren für die CTI keine so wichtige Rolle spielen wie für die DBI.  $CO_2$  bei  $155^\circ C$  (mit und ohne Pyridinpräadsorption) vergiftet schwach aber deutlich die CTI. Man kann daraus schließen, daß  $O^{2-}$ -Ionen, auch ohne Beteiligung eines benachbarten starken LEWIS-Zentrums, CTI-aktiv sein können. Die bei hohen Py-Werten letztlich doch

einsetzende CTI-Vergiftung kann, gemäß der obigen Überlegung, zum einen der sterisch abschirmenden Wirkung von adsorbiertem Pyridin auf  $O^{2-}$ -Ionen zugeschrieben werden, zum anderen kann eine gewisse Beteiligung von schwachen LEWIS-Zentren an der CTI angenommen werden.

Die obere CTI-Zentrenkonzentration wurde bei  $T_a = 690^\circ C$  und  $T_r = 155^\circ C$  zu ca.  $7/1000 \text{ \AA}^2$  bestimmt.

Die Ergebnisse mit der CTI und DBI bei  $90^\circ C$  sind den bei  $155^\circ C$  gewonnenen analog, mit einer Ausnahme:

Bei hoher  $CO_2$ -Belegung ( $5-9/1000 \text{ \AA}^2$ ) wird die CTI-Aktivität bei  $T_r = 90^\circ C$  an einem mit Pyridin vergifteten Kontakt stark erhöht. Ein veränderter Reaktionsmechanismus gegenüber dem bei  $155^\circ C$  muß angenommen werden (Kap. 3.2.3.)

Kinetische Isotopieeffekte bei der DBI an den Reaktionspaaren  $3-d_1-23DMB1/23DMB1$  und  $3-d_2-44DMP1/44DMP1$  wurden gemessen. Eine quantitative Deutung durch Berechnung des  $i$ -Wertes wurde nicht durchgeführt, da die Größe der aus Rechnungen erhaltenen  $i$ -Werte nicht nur von der angenommenen Lage des Übergangszustandes sondern auch vom verwendeten Modell des Übergangszustandes abhängt (Beispiel: Zwei- (88) und Dreizentren-Modelle (96)) und darüber hinaus für quantitative Betrachtungen sehr aufwendig ist, da letztlich sämtliche Normalschwingungen des reagierenden Komplexes (Molekülteil + Oberflächenbereich) in den Zustandssummen  $Q^*$  und  $Q$  berücksichtigt werden müßten.

Ergebnisse: Eine Beteiligung der allylischen C-H-Bindungsspaltung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der DBI muß gefordert werden. Ein hoher Isotopieeffekt resultierte bei der  $44DMP1$ -DBI bei hoher Pyridinpräadsorption. Zur Erklärung wird versuchsweise ein DBI-Modell-vorschlag im Ansatz diskutiert (Kap. 3.3.).

Massenspektrometrische Versuche mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 und 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 wurden durchgeführt.

Es wurde u.a. festgestellt, daß in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen während der DBI ein Teil des Deuteriums dem Molekül verloren ging: ein gewisser Prozentsatzes des Produkt-2-Olefins hatte während der Reaktion ein Deuterium verloren, bei einem anderen Teil war der Deuteriumgehalt erhalten geblieben (D-Retention). Sofern man den Einfluß von AV vernachlässigen kann oder nachträglich berücksichtigen kann (bei vielen Versuchen konnte der Einfluß von AV halbquantitativ erfaßt werden) und sofern man eine Anreicherung von Deuterium an der Oberfläche durch geeignete Maßnahmen (große eingesetzte Oberfläche, Abtransport des Oberflächen-Deuteriums durch Einbau über AV in Edukt-1-Olefin) gering halten oder ausschalten kann, bedeutet D-Retention eine Aufnahme desselben in allylischer Stellung abgegebenen Deuteriums durch (wahrscheinlich) C<sub>1</sub> während der DBI. D-Verlust hingegen zeigt, daß während der DBI allylisches Deuterium an die Oberfläche gelangt und ein H-Atom von der Oberfläche (wahrscheinlich) bei C<sub>1</sub> angelagert wird. Der erste Vorgang soll also mit einem "intramolekularen"- und der zweite mit einem "intermolekularen" Mechanismus identifiziert werden.

Für jeden dieser beiden "Mechanismen" läßt sich eine Reihe von energetisch und dynamisch mehr oder weniger unterschiedlichen Ablaufvorgängen spekulativ ersinnen. Insbesondere beim "intramolekularen" Mechanismus sind eine Reihe von chemisch u/o energetisch unterschiedlichen Mechanismen denkbar. Z.B. kann das Olefingerüst, an seinem Zentrum adsorbiert, als im betrachteten Reaktionszeitraum relativ zur Oberfläche unbeweglich angesehen werden, so daß der abgespaltene allylische Wasserstoff auf irgend eine Art zu C<sub>1</sub> gelangen und somit "wandern" muß, oder der Wasserstoff ist relativ unbeweglich und das Olefin muß, z.B. durch Rotation um das Zentrum, mit seinem C<sub>1</sub>-Atom in die Nähe des zuvor abgespaltenen H-Atoms

gelangen. Eine weitere Möglichkeit wäre die, daß der Wasserstoff unter dem polarisierenden Einfluß eines starken LEWIS-Zentrums als potentiell Hydrid-Ion von  $C_3$  nach  $C_1$  "geleitet" wird.

Zwischen all diesen Ablaufmöglichkeiten konnte experimentell nicht entschieden werden. Es wurden deswegen auch die Begriffe "inter" und "intramolekularer" Mechanismus beibehalten.

Die Diskussion der Ergebnisse wurde in gewissen Fällen durch vor-u/o nachgelagerte AV erschwert.

Bei der DBI mit 3-d<sub>1</sub>-23DMB1 und teilweise auch mit 3-d<sub>2</sub>-44DMP1 machte die rasche Aufnahme des an die Oberfläche gelangenden Deuteriums durch das Edukt die mechanistischen Untersuchungen sogar erst möglich.

SV-Vorgänge beeinflussten den  $\epsilon$ -Wert bei beiden Olefinen nur unwesentlich.

Die Temperaturabhängigkeit des  $\epsilon$ -Wertes ist durchweg gering, mit zwei Ausnahmen: Für  $T_a = 690^\circ\text{C}$  mit Pyridinbelegung und für  $T_a = 300^\circ\text{C}$  ohne Pyridin wird eine Temperaturabhängigkeit des  $\epsilon$ -Wertes bei der 44DMP1-DBI gefunden. Es ergab sich eine höhere Aktivierungsenergie von ca. 2-3 kcal/Mol für den "intramolekularen" Mechanismus.

Es scheint sich hierin anzudeuten, daß der "inter" u/o "intramolekulare" Mechanismus tatsächlich jeweils aus mehreren unterschiedlichen Mechanismen besteht, die z. Tl. eben auch unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen, die jedoch bezüglich der Temperaturabhängigkeit des  $\epsilon$ -Wertes nur dann sichtbar werden, wenn ein Großteil der die Unterschiede nivellierenden Zentrensorten durch Vergiftung ausgeschaltet wurden.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  bei  $T_a = 300^\circ\text{C}$  ist unsicher (siehe Diskussion in Kap. 3.5.2.2.). Es ist jedoch möglich, daß bei der niedrigen Ausheiztemperatur von  $300^\circ\text{C}$  die Zentrenvielfalt noch nicht in dem Maße entwickelt ist, sodaß im wesentlichen nur zwei Mechanismen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie wirksam sind.

Sodann ist zu bedenken, daß die der Ablösung des allylischen Wasserstoffs folgenden oder vorausgehenden pro Mechanismus unterschiedlichen Elementarschritte nicht mehr am die Geschwindigkeit bestimmenden Prozeß stark beteiligt zu sein brauchen, so daß von daher die  $T_r$ -Unabhängigkeit des  $\mathcal{E}$ -Wertes, wie sie in der Mehrzahl der Fälle gefunden wurde, ebenfalls verständlich wäre. Pyridinvergiftung könnte nach dieser Überlegung die Geschwindigkeit der der Ablösung des allylischen H folgenden oder vorangehenden Schritte (beispielsweise die Wasserstoffaufnahme am  $C_4$ ) soweit (aber in unterschiedlichem Ausmaß) senken, daß sie nunmehr mit vergleichbarer aber doch unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen.

Für  $T_a = 300^\circ\text{C}$  müßten danach die der Ablösung des Allyl-Wasserstoffs folgenden oder vorangehenden Schritte (bei denen der Unterschied zwischen "inter-" und "intramolekularem" Mechanismus wohl zu einem Teil zu suchen wäre) bereits ohne Pyridinvorvergiftung 1.) vergleichbar schnell ablaufen und 2.) Unterschiede in den Geschwindigkeiten aufweisen.

Erhöhung der Ausheiztemperatur läßt den  $\mathcal{E}$ -Wert ansteigen. Bei 44DMP1 ist dieser Effekt stark ausgeprägt, beim 23DMB1 nur geringer, aber doch auch deutlich erkennbar. Dies ist verständlich, da mit Erhöhung der Ausheiztemperatur die OH-Gruppen-Dichte abnimmt, somit die Aufnahme von H von der Oberfläche weniger wahrscheinlich wird. Ebenso können selbstverständlich Zentren, die den "intramolekularen" Mechanismus spezifisch katalysieren, durch hohe Ausheiztemperaturen bevorzugt geschaffen werden. Die geringe  $T_a$ -Abhängigkeit des  $\mathcal{E}$ -Wertes bei der 23DMB1-DBI ist nur schwer erklärbar. Man kann daran denken, daß einen "intramolekularen" Mechanismus katalysierende Zentren eine maßgeblichere Rolle spielen als das Wasserstoffangebot der Oberfläche und daß die Schaffung dieser Zentren bei der 23DMB1-DBI nur schwach  $T_a$ -abhängig ist.

Pyridinvergiftung hat nur geringen Einfluß auf den  $\xi$ -Wert bei der 44DMP1- ( $T_r = 155^\circ\text{C}$ ) und 23 DMB1-DBI ( $T_r = 80^\circ\text{C}$ ); bei der 44DMP1-DBI ( $T_r = 90^\circ\text{C}$ ) senkt sie den  $\xi$ -Wert schwach.

Diese Effekte sind erklärbar, wenn man für die den "intramolekularen" Mechanismus katalysierenden Zentren einen stärkeren LEWIS-Säure-Bestandteil annimmt. Daß diese Unterschiede im LEWIS-Säure-Charakter jedoch nicht sehr ausgeprägt sein können, zeigt 1.) die Kleinheit des Effektes und 2.) die geringe  $T_a$ -Abhängigkeit des  $\xi$ -Wertes im Falle der 23DMB1-DBI.

$\text{CO}_2$  wirkt, je nach Vorbehandlung, entweder nicht oder schwach absenkend auf  $\xi$  ein, was außer auf LEWIS-Zentren-Beteiligung auch auf eine mögliche  $\text{O}^{2-}$ -Ionen-Beteiligung am "intramolekularen" Mechanismus hindeutet.

Eine Ausnahme liegt für  $T_r = 90^\circ\text{C}$  ( $T_a = 690^\circ$ ,  $\text{Py} = 3$ ) vor, wo eine  $\text{CO}_2$ -Behandlung einen deutlichen Anstieg des  $\xi$ -Wertes bewirkt, der jedoch nicht sicher auf ein wirkliches Ansteigen des "intramolekularen" Mechanismenanteils zurückgeführt werden kann (siehe Kap. 3.5.2.1.).

Des weiteren wurden einige DBI- und CTI-Versuche über mit  $\text{D}_2\text{O}$  deuteriertem Oxid durchgeführt (Kap. 3.6.). Bei der DBI wird im wesentlichen 1 Deuteriumatom eingebaut ( $T_r = 155^\circ\text{C}$ ). Interessant ist, daß nicht doppelbindungsisomerisierendes 44DMP1 (Eduktolefin) bei  $T_a = 300^\circ\text{C}$  bis zur perdeuterierten Stufe H austauscht, jedoch nicht-doppelbindungsisomerisierendes t44DMP2 (Eduktolefin) keinen D-Einbau zeigt. Es wird vorgeschlagen, dieses Phänomen mit der relativen Starrheit des t44DMP2 in Zusammenhang zu bringen. Der D-Austausch im 1-Olefin wird wohl durch unter diesen Bedingungen aus dissoziierendem  $\text{D}_2\text{O}$  entstehendes  $\text{D}^+$  bewirkt (51).

Wasserstoffaustauschvorgänge wurden bei den MS-Untersuchungen gezwungenermaßen teilweise mituntersucht.  $\text{CO}_2$  und Pyridinvergiftungen zeigten, daß  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und LEWIS-Zentren an den AV maßgeblich beteiligt sind. Ebenso sind die nach Pyridinvergiftung den vergifteten LEWIS-Zentren benachbarten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen noch zur Katalyse von AV befähigt. Eine Besonderheit liegt bei  $T_r = 90^\circ\text{C}$  ( $T_a = 690^\circ$ ,  $P_y = 3$ ) vor, wo  $\text{CO}_2$ -Behandlung bei  $90^\circ\text{C}$  eine starke Steigerung der AV, und zwar nur im 1-Olefin, bewirkt. Dies sind die gleichen Reaktionsbedingungen, unter denen eine starke Steigerung der CTI-Geschwindigkeit des c44DMP2 durch  $\text{CO}_2$ -Gabe bei  $90^\circ\text{C}$  bewirkt wurde (Kap. 3.2.3.). Es kann gefolgert werden, daß  $\text{CO}_2$ -Adsorption unter diesen Bedingungen neue Typen von CTI- und AV-Zentren entstehen läßt. Unter dem Ausdruck "AV" verbirgt sich also eine Summe der unterschiedlichsten Vorgänge.

Aus der Diskussion der Versuchsergebnisse wird deutlich, daß offensichtlich eine Vielzahl von die DBI-Reaktion beeinflussenden Faktoren, nicht zuletzt auch die Struktur des Reaktanden, existieren, deren Einzeleinflüsse nur schwer zu separieren sind.

In Abb. 70 wird am Beispiel der 23DMB1-DBI ein Mechanismenmodell vorgeschlagen, das nicht im Widerspruch zu den experimentellen Tatsachen steht und diese verständlich macht.

Je nach Reaktand können die einzelnen Stufen Z1 und Z2 mehr oder weniger konzertiert (mit aneinander gekoppelten und sich bedingenden Elektronenverschiebungen) durchlaufen werden. Die energetischen Lagen von Z0 bis Z3 und der Übergangszustände U1 bis U3 können, je nach Reaktand und der Struktur der die DBI bewirkenden Zentren, verschieden hoch ausfallen. Unter Umständen verschwinden auch gewisse Zwischenstufen.

Der eine tertiäre Partialladung tragende Zustand Z1

kann beim 23DMB1 aus folgenden Gründen angenommen werden:

- 1.) Es existiert eine relativ hohe negative Partialladung am  $C_1$  im Grundzustand (91).
- 2.) Die Beteiligung von LEWIS-Zentren an der DBI kann als nachgewiesen gelten.
- 3.) Es besteht eine ausgeprägte SV-Neigung beim 23DMB1. Z.Tl. könnte die Polymerisation von einem solchen Zustand Z1 als Konkurrenzreaktion zur DBI ihren Ausgang nehmen.
- 4.) Die entstehende tert. positive Partialladung wäre stabilisiert.

Beim 44DMP1 wird die Stärke der LEWIS-Zentren, die bei der 23DMB1-DBI maßgeblich beteiligt sind, für die DBI über eine Schaffung einer positiven sekundären Partialladung nicht ausreichen, so daß für diese Art des Reaktionsweges stärkere LEWIS-Zentren benötigt würden, bzw. die positive Partialladung schwächer ausfallen würde. Damit könnte die verminderte Zahl an DBI-Zentren bzw. die verminderte Reaktivität des 44DMP1 zum Teil erklärt werden.

Folgende Tatsachen scheinen diese Überlegung zu stützen:

- 1.) Die negative Partialladung an  $C_1$  des Olefins im Grundzustand ist deutlich geringer (91).
- 2.) An der DBI des 44DMP1 beteiligen sich verstärkt auch stärkere LEWIS-Zentren (Pyridinvergiftung).
- 3.) 44DMP1 besitzt geringere Neigung zur Polymerisation als 23DMB1. Erfolgt eine solche, so muß sie durch eine bimolekulare Oberflächenreaktion eingeleitet werden, welches so zu interpretieren wäre, daß Zustand Z1 (sekundäre positive Partialladung) energetisch höher liegt, als Zustand Z1 beim 23DMB1.

Dieser Zwischenzustand Z1 ermöglicht im weiteren Verlauf der DBI nun den Angriff eines günstig gelegenen  $O^{2-}$  auf den allylischen Wasserstoff. Dabei wird die positive Partialladung an  $C_2$  abgebaut und eine mehr oder weniger ausgeprägte allylanionische Partialladung gebildet, die über das LEWIS-Zentrum stabilisiert wird (Z2). Diese allylanionische Partialladung ihrerseits ermöglicht den

Angriff auf einen OH-Wasserstoff einer günstig gelegenen OH-Gruppe. Damit ist die intermolekulare DBI beendet und das gebildete 2-Olefin-molekül kann desorbieren. Für die 23DMB1-DBI wird die allylanionische Partialladung weniger ausgeprägt sein als beim 44DMP1 und zwar aus folgendem Grund:

Die beiden Methylgruppen am  $C_3$  destabilisieren eine negative Ladungskonzentration am  $C_3$  stark. Die eventuelle negative allylische Partiaalladung würde also weniger delokalisiert und mehr an  $C_1$  konzentriert sein, d.h. ihr Energieniveau würde, gegenüber einer delokalisierten allylanionischen Partiaalladung, angehoben und eine eventuelle  $\sigma$ -Wechselwirkung mit den energetisch ebenfalls relativ hoch liegenden p-Orbitalen des Al-Ions würde etwas begünstigt. Man muß also mit einem gewissen  $\sigma$ -Organyl-Metall-Bindungscharakter rechnen. Die Spaltung einer solchen Bindung im weiteren Verlauf der DBI kann dann selbst durch nur schwach positivierten Wasserstoff einer OH-Gruppe bewirkt werden.

Im Falle der 44DMP1-DBI kann der allylanionische Charakter ein wenig stärker ausgeprägt sein, da durch eine tert.-butyl-Gruppe die Ladungsdestabilisierung am  $C_3$  nicht ganz so groß sein wird, wie durch 2 Methyl-Gruppen. Im ganzen wird der allylanionische Charakter jedoch auch nur schwach ausgeprägt sein.

Durch dieses Modell sind die von KNÖZINGER und GATI (18) beobachteten Substituenteneffekte an bei 300°C ausgeheiztem Oxid bei der DBI ebenfalls erklärbar. Sie fanden eine starke Steigerung der DBI-Geschwindigkeit durch Alkyl-Substitution an  $C_2$  und eine (schwächere) DBI-Geschwindigkeitsverringern durch Alkyl-Substitution an  $C_3$  und schlagen ein Modell der DBI-Reaktion über eine über LEWIS-Zentren stabilisierte allylanionen-ähnliche Zwischenstufe vor (18). Speziell im Fall von Olefinen ohne  $C_2$ -Alkylgruppen kann die Bildung einer positiven Partiaalladung an  $C_2$  in der Tat so wenig "ausgeprägt"

sein, daß man kaum noch von einer Zwischenstufe sprechen kann, und daß die Isomerisierung, namentlich die über der Zentrenanteilmenge mit schwächerem LEWIS-Charakter, "praktisch sofort" durch die Loslösung des allylischen Protons eingeleitet wird unter Bildung von Z2 unter nahezu synchroner oder nur wenig vorauslaufender Bildung der stabilisierenden Allyl-Al-Wechselwirkung.

Als Modell für die CTI kann direkt das von GUINET et al. (38) vorgeschlagene in nur leichter Modifizierung übernommen werden. Durch die Ergebnisse von Isotopieeffektmessungen und MS-Untersuchungen bei der CTI-Reaktion von deuterierten cis-Butenen gelangten sie zur Vorstellung eines Baseangriffs auf ein Allylproton. Das entstehende Allylanion soll über ein LEWIS-Zentrum stabilisiert werden. Es kann dort ins trans-Olefin übergehen, das zuvor abgegebene Proton wieder in Allyl-Stellung addiert werden, und das Produkt wird desorbiert.

Die hier vorliegenden Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß für die CTI nur schwache oder auch gar keine LEWIS-Zentren benötigt werden. Im letzteren Fall ist dann eine Stabilisierung eines Allylanions natürlich nicht möglich. Aber für die CTI genügt vermutlich bereits eine gewisse Doppelbindungsschwächung, die durch die Polarisierung einer allylischen C-H-Bindung durch einen Oberflächenbase-Angriff auf den allylischen Wasserstoff bewerkstelligt werden kann. Es wird angenommen, daß die CTI sowohl unter Beteiligung als auch ohne Beteiligung von schwachen LEWIS-Zentren ablaufen kann. Als für die CTI-Aktivierung an mit Pyridin behandeltem Oxid durch CO<sub>2</sub>-Gabe bei 90°C verantwortliche Zentren werden durch Pyridinadsorption in ihrer Basizität erhöhte Oberflächencarbonate diskutiert.

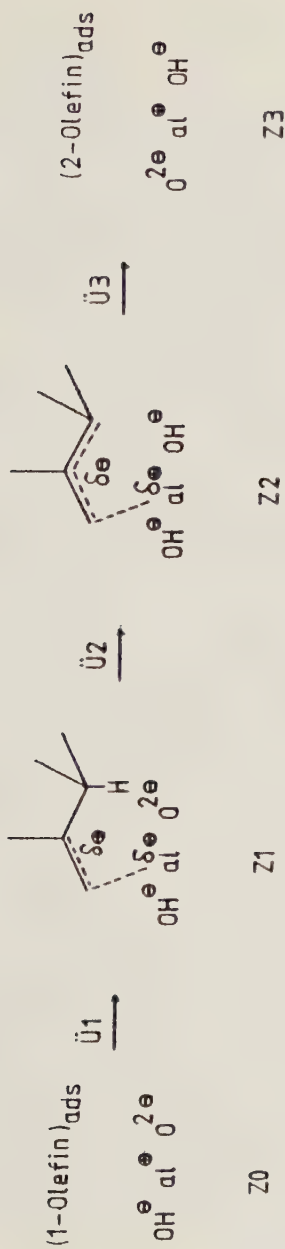


Abb.70: Modellvorschlag für den Mechanismus der „intermolekularen“ DBI von 23DMB1 über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zwischenzustände: Z0 bis Z3. Übergangszustände: Ü1 bis Ü3.

Literaturangaben:

- (1) H.KNÖZINGER, Adv.Catalysis 25, 184 (1976)
- (2) Y. MURAKAMI, T.HATTORI und TAD.HATTORI, J.Catal. 10, 123 (1968)
- (3) TAD.HATTORI und Y.MURAKAMI, J.Catal. 10, 114 (1968)
- (4) TAD.HATTORI und Y.MURAKAMI, J.Catal. 12, 166 (1968)
- (5) H.-D.MÜLLER, Dissertation, Physik.chem.Inst.der Univ.München 1978
- (6) K.KOCHLOEFL, Chemie-Technik 12, 443 (1975)
- (7) A.CORADO, A.KISS, H.KNÖZINGER und H.-D.MÜLLER, J. Catal. 37, 68 (1975)
- (8) R.MAUREL, M.GUISNET und G.PEROT, J. Chim.Phys. 68, 573 (1971)
- (10) J.W.HIGHTOWER und W.K.HALL, J. Catal. 13, 161 (1969)
- (11) R.HIERL, H.KNÖZINGER und W.SCHUBART Z.Phys.Chem.NF 106, 109 (1977)
- (12) M.S. SCURRELL, B.W.MOLLER und C.KEMBALL, J.C.S. Faraday I 72, 2512 (1976)
- (13) J.MEDEMA, J. Catal. 37, 91 (1975)
- (14) J.B.PERI, "Actes II. Congrès Intern.Catalyse", Paris, 1960, Editions Technip, Paris 1333 (1961)
- (15) J.H.LUNSFORD, L.W. ZINGERY und M.P.ROSYNEK, J.Catal. 38, 179 (1975)
- (16) C.S.JOHN, C.KEMBALL und R.A.RAJADHYAKSHA, J.Catal. 57, 264 (1979)
- (17) C.MORTERRA, A.CHIORINO, G.GHIOTTI und E.GARRONE, J.C.S. Faraday I 75, 271, 289 (1979)
- (18) G.GATI und H.KNÖZINGER, "Proc. 5<sup>th</sup> Intern.Congress Catalysis", Palm Beach, 1972, North Holland, Amsterdam, 819 (1973)
- (19) T.MANDY und Z.SCHAY, Ref. (20), S.321
- (20) H.KNÖZINGER, A.CORADO, G.GATI, H.HIERSTETTER, A.KISS, R.LETTERER und H.-D.MÜLLER, in "Mechanisms of Hydrocarbon Reactions", Eds. F.MARTA und D.KALLÓ, Akademiai Kiado, Budapest, 1975, S.333

- (21) M.GUISNET, G.PEROT und R.MAUREL, J.Catal. 31, 136 (1973)
- (22) R.MAUREL, M.GUISNET und G.PEROT, J.Catal. 22, 151 (1971)
- (23) G.PEROT, M.GUISNET und R.MAUREL, J.Catal. 41, 14 (1976)
- (27) M.P.ROSYNEK und F.L.STREY, J.Catal.41, 312 (1976)
- (28) B.T.HUGHES, J.K.TYLER und O.KEMBALL, J.C.S. Faraday I 71, 1285 (1975)
- (29) Y.SAKURAI, T.ONISHI und K.TAMARU, Trans.Faraday Soc. 67, 3094 (1971)
- (30) J.W.HIGHTOWER und W.K.HALL, Trans. Faraday Soc. 66, 477 (1970)
- (31) J.G.LARSON und W.K.HALL, J.Phys.Chem. 69, 3080 (1965)
- (32) F.H. van CAUWELAERT und W.K. HALL, J.Colloid Interface Sci. 38, 138 (1972)
- (33) P.C.SAUNDERS und J.W. HIGHTOWER, J.Phys.Chem. 74, 4323 (1970)
- (34) M.P. ROSYNEK und J.W.HIGHTOWER, ref.18 S.851
- (35) M.P. ROSYNEK, J.W.HIGHTOWER und W.D.SMITH, J.Catal. 23, 204 (1971)
- (36) D.BIANCHI und S.J.TEICHNER, Bull. Soc.Chim.France 1463 (1975)
- (37) D.DAUTZENBERG und H.KNÖZINGER, Anal.Chim.Acta 90, 311 (1977)
- (38) M.GUISNET, J.-L.LEMBERTON und G.PEROT, J.C.S.Chem. Comm. 227 (1977)
- (39) B.C.LIPPENS und J.H. de BOER, Acta Cryst. 17, 1312 (1964)
- (40) B.C. LIPPENS und J.J. STEGGERDA, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", ed.B.G.LINSEN, Academic Press, New York, 1970, S. 171
- (41) D.BALLIVET, D.BARTHOMEUF und Y.TRAMBOUZE, J.Catal.26, 34 (1972)

- (42) D.BALLIVET, D.BARTHOMEUF und Y. TRAMBOUZE, J.Catal. 34, 423 (1974)
- (43) C.S.JOHN und M.S. SCURRELL, Catalysis (London) 1, 136-167 (1977)
- (44) E.A.LOMBARDO, W.C.CONNER, jr. R.J.MADON, W.K.HALL, V.V. KHARLAMOV und KH.M.MINACHEV, J.Catal.52, 135 (1978)
- (45) H.KNÖZINGER und P.RATNASAMY, Catal. Rev.-Sci.Eng. 17, 52 (1978)
- (46) E.P.PARRY, J. Catal. 2, 371 (1963)
- (47) H.KNÖZINGER und H.STOLZ, Fortschr.Koll. Polym., 55, 16 (1971)
- (48) H.KNÖZINGER und C.-P.KAERLEIN, J.Catal. 25, 436 (1972)
- (51) G.S.JOHN, A.TADA und L.V.F.KENNEDY, J.C.S. Faraday I 74, 489 (1978)
- (52) R.LETTERER, Phys. Chem. NF 90, 149 (1974)
- (53) G.-M.SCHWAB und A.M.WATSON, J.Catal. 4, 570 (1965)
- (54) G.GATI und H.KNÖZINGER, Z.Phys.Chem. NF 78, 247 (1972)
- (55) H.KNÖZINGER und H.KRIETENBRINK, J.C.S. Faraday I 71, 2427 (1975)
- (56) H.KRIETENBRINK, Diplomarbeit Phys.Chem.Inst.,München (1975)
- (57) B. STÜBNER, Dissertation Phys.Chem.Inst.,Univ.München, 1978
- (58) E.BORELLO, Fundamental Principles in Heterogeneous Catalysis (NATO Adv.Study Inst.,Venice,1971),II, 15
- (59) C.MORTERRA, A.ZECCHINA, S.COLUCCIA und A.CHIORINO J.C.S. Faraday I 73, 1544 (1977)
- (60) M.P.ROSYNEK, J.Phys. Chem. 79, 1280 (1975)
- (61) J.B.PERI, J. Phys. Chem. 79, 1582 (1975)
- (62) Y.AMENOMIYA,Y.MORIKAWA und G.PLEIZIER, J.Catal. 46, 431 (1977)

- (65) R.J.CVETANOVIC und Y.AMENOMIYA, Adv.Catal.17, 103 (1967)
- (66) P.H.EMMETT und S.BRUNAUER, J.Amer.Chem.Soc. 59, 1553 (1937)
- (67) W.BENZ, "Massenspektrometrie organischer Verbindungen" Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a.M., 1969
- (68) G.SPITELLER, "Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1966
- (69) M.SPITELLER-FRIEDMANN und G.SPITELLER, Chem. Ber. 100, 79 (1967)
- (70) M.CORVAL und R.VIALARD, Bull.Soc.Chim.France (1966) 3710
- (71) W.BENZ, unveröffentlichte Versuche
- (72) R.KÜSTER und J.MORITA, Angew. Chem. 11, 589 (1966)
- (73) G.ZWEIFEL und H.ARZOUMANIAN, J.Amer.Chem.Soc. 89, 291 (1967)
- (74) P.J.KOCIENSKI, J.Org.Chem. 39, 3285 (1974)
- (75) G.ZWEIFEL, N.L.POLSTON und C.C.WHITNEY, J.Amer.Chem. Soc. 90, 6243 (1968)
- (76) G.M.SCHWAB, H.NOLLER und J.BLOCK, Handbuch der Katalyse, Springer Verlag, Wien, 1957, S.191
- (77) K.J.LAIDLER, J.Phys.Chem. 57, 318 (1953)
- (78) V.J.SHINER, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 76, 1603 (1954)
- (79) S.P.ACHARYA und H.C.BROWN, Chem.Comm. (1968), 305
- (80) H.C.BROWN und M.NAKAGAVA, J.Amer.Chem.Soc. 78, 2193 (1956)
- (81) H.C.BROWN, Hydroboration, W.A.Benjamin, Inc. New York 1962
- (82) R.L.BURWELL, jr. und K.SCHRAGE, Trans.Faraday Soc. 41, 215 (1966)
- (83) R.S.DOWIE, C.KEMBALL, F.R.S., J.C. KEMPLING und D.A.WHAN, Proc.Roy. Soc.London, A. 327, 491 (1972)
- (84) Y.AMENOMIYA, J.Catal. 46, 326 (1977)

- (85) J.B. PERI, J.Phys.Chem. 70, 3168 (1966)
- (86) K.OTSUKA und A.MORIKAWA, J.Catal. 46, 71 (1977)
- (87) J.J.ROONEY, Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Congress Catalysis,  
London 1976, The Chemical Society, 1977, S.300
- (88) A.OZAKI, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis",  
Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977
- (89) C.WAGNER, Z.Phys.Chem. NF 64, 49 (1969)
- (90) R.M.NOYES, Progr.Reaction Kinetics 2, 339 (1964)
- (91) J.GRIGNON und S.FLISZAR, Canad.J.Chem. 52, 2766 (1974)
- (92) A.WEHRLI und E.KOVATS, Helv.Chim.Acta, 42, 2709 (1959)
- (93) P.TOTH, E.KUGLER und E.KOVATS, Helv.Chim.Acta  
42, 2519 (1959)
- (94) V.SCHURIG, Angew.Chem. 88, 336 (1976)
- (95) R.L.BURWELL,Jr. und K.SCHRAGE,  
Trans. Faraday Soc. 41, 215 (1966)
- (96) H.KNÖZINGER und A.SCHEGLILA,  
J. Catal. 17, 252 (1970)
- (97) H.KNÖZINGER, J.Catal. 53, 171 (1978)

## L e b e n s l a u f

Persönliche Daten:    Name:     Dirk Dautzenberg  
                              Beruf:    Diplom-Chemiker  
                              Geboren am:    14.2.45  
                              Nationalität:    deutsch  
                              Familienstand:   ledig

### Schulbildung:

1952 - 1956    Volksschule in Hiddesen bei Detmold  
1956 - 1958    Gymnasium "Leopoldinum" in Detmold  
1958 - 1961    Deutsches Gymnasium in München  
1961 - 1965    Freie Waldorfschule in Frankfurt a.M.  
      5.3.1965    Externes Abitur vor staatlichem Prüfungsausschuß  
                              in Frankfurt a.M.

Studium:            In München, Beginn: 27.4.1965

25.4.1968        Diplomvorprüfung  
11.6.1971        Diplomprüfung  
25.4.1973        Diplomarbeit beendet  
                              (Katalytische Messungen im Mikroströmungsreaktor,  
                              GC-Produktanalyse)  
26.7.1973        Promotionsstudium(Physik) bis 31.3.1978  
Febr.1974        Beginn der Doktorarbeit





